

Synthese und Charakterisierung neuer Ionischer Flüssigkeiten auf der Basis gemischter Fluoroborat-Anionen



Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Christian Schreiner
Regensburg, 2009

Promotionsgesuch eingereicht am:	24.04.2009
Die Arbeit wurde angeleitet von:	Prof. Dr. H. J. Gores
Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. Dr. h. c. J. Barthel Prof. Dr. H. J. Gores Prof. Dr. G. Schmeer Prof. Dr. J. Daub

*“Wait! I got it! It’s a lateral thinking problem, isn’t it?
We just have to sidle up to the problem sideways, when
it’s not looking, and POUNCE!”*

“Well? – And have you gotten an answer?”

“No, but I have a different name for the problem!”

D. Adams, “The Hitchhiker’s Guide to the Galaxy”,
BBC Radio Series, Secondary Phase, Fit the Seventh.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand zwischen November 2005 und April 2009 am Institut für Theoretische und Physikalische Chemie (Solution Chemistry) der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – an der Universität Regensburg. Während dieser Zeit wurde ich von vielen Leuten unterstützt, bei denen ich mich nun bedanken möchte.

An allererster Stelle ist hier mein Doktorvater Prof. Dr. H. J. Gores zu nennen: Vielen Dank für die erstklassige Betreuung, das überaus gute und harmonische persönliche Verhältnis und die vorzüglichen Rahmenbedingungen. Sein unermüdlicher Einsatz für die Arbeitsgruppe „Elektrochemie und Elektrolyte“ verdient größte Hochachtung.

Vielen Dank genauso auch an Prof. Dr. W. Kunz; ohne ihn als Lehrstuhlinhaber wäre die Durchführung der ganzen Arbeit selbstverständlich nicht möglich gewesen.

Zum Gelingen der Arbeit trugen natürlich auch zahlreiche geschätzte Freunde und Kollegen aus Arbeitsgruppe und Lehrstuhl bei:

Als erstes sei hier der harte Kern des „Kaffeelabors“ in wechselnder Besetzung genannt, zuerst Philipp Wachter und Markus Zistler, dann Robert Hartl und Sandra Zugmann. Ganz herzlich möchte ich ihnen nicht nur für das hervorragende fachliche Miteinander danken, sondern auch dafür, dass die lange Zeit meiner Doktorarbeit sowohl im Labor und im gemeinsamen Büro wie auch bei vielen privaten Aktivitäten auf die angenehmste Art und Weise vergangen ist und mir für immer unvergessen bleiben wird.

Gleiches gilt für meine direkten Ionic Liquids-Mitstreiter Stefan Thomaier, Tobias Herzig und Marius Amereller. Vielen Dank für die stets ausgezeichnete Zusammenarbeit, die nützlichen Tipps und den vereinten Kampf gegen all die unzähligen Tücken des Synthese- und Mess-Alltags, wenn „Murphy’s Law“ wieder einmal zugeschlagen hat.

Auch den übrigen Arbeitsgruppen-Kollegen Hans-Georg Schweiger, Michael Multerer, Johannes Lodermeier, Franz Wudy, Dominik Moosbauer, Christoph Stock und Tobias Simbeck möchte ich für die stets freundschaftliche und kooperative Atmosphäre danken.

Mein Dank geht genauso an alle studentischen Hilfskräfte, die mich zeitweise bei meiner Arbeit unterstützt haben und hier ganz besonders an Christina Putz, die u. a. einen wichtigen Teil der NMR-Daten-Flut bewältigt hat.

Danken möchte ich auch den vielen Weggefährten vom Lehrstuhl, den „Sackgässlern“ Fabian Glaab, Matthias Kellermeier, Agnes Kolodziejski und Oliver Zech, den „Mikrowellern“ Alexander Stoppa und Johannes Hunger sowie Rainer Müller, Bernhard Ramsauer und Regina Klein. Herzlichen Dank nicht nur für die unkomplizierte arbeitsgruppenübergreifende Zusammenarbeit, sondern auch für die vielen gemeinsamen Stunden, die eine echte Bereicherung der vergangenen Jahre waren.

Ferner danke ich allen Angestellten des Lehrstuhls, ohne deren Tätigkeit im Hintergrund der laufende Betrieb stillstehen würde. Besondere Erwähnung verdient Wolfgang Simon, der mehr als einmal den Schlüssel zur Lösung eines Problems in Händen hielt.

Der Zentralen Analytik sei gedankt für die Durchführung der benötigten NMR- und MS-Messungen. Dies gilt ausdrücklich für die Mitarbeiter der NMR-Abteilung, Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner und Frau A. Schramm, die im Laufe dieser Arbeit mit einer wahren Flut an NMR-Aufträgen konfrontiert wurden und diese stets unkompliziert und zeitnah bewältigten.

Außerdem möchte ich mich auch noch Prof. Dr. A. Pfitzner, Ulrike Schießl und Manuele Avola für die zahlreichen DSC-Messungen bedanken.

Schließlich gilt mein Dank natürlich auch der DFG und dem BMBF für die Finanzierung der Arbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojektes „Ionic Liquids“ (SPP 1191) und des BMBF-Netzwerkprojektes „Entwicklung von Systemkomponenten für langzeitstabile Farbstoffsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad“.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern dafür, dass sie mich auf meinem bisherigen Weg in all den Jahren begleitet, ermuntert und unterstützt haben. Sie waren mir immer großer Rückhalt und zuverlässige Hilfe.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	IONISCHE FLÜSSIGKEITEN	11
2.1	Grundlagen und Eigenschaften	12
2.2	Synthese Ionischer Flüssigkeiten.....	15
2.3	Anwendungsmöglichkeiten von ILs.....	17
2.4	ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen.....	19
3	EXPERIMENTELLE METHODEN	21
3.1	NMR-Spektroskopie.....	21
3.2	Massenspektrometrie	25
3.3	Karl Fischer-Titration	26
3.4	Dichtemessungen.....	29
3.5	Differential Scanning Calorimetry	31
3.6	Thermogravimetrische Analyse	34
3.7	Produktverteilung und Langzeitstabilität.....	36
3.8	Hydrolyseverhalten	37
3.9	Viskositätsmessungen	45
3.10	Leitfähigkeitsmessungen	52
3.11	Cyclovoltammetrie.....	56
3.12	COSMO-RS-Berechnungen	63
4	SYNTHESEN	67
4.1	Trimethylsilyl-Verbindungen	67
4.1.1	Bis(trimethylsilyl)oxalat ($\text{Ox}(\text{SiMe}_3)_2$).....	68
4.1.2	Bis(trimethylsilyl)malonat ($\text{Ma}(\text{SiMe}_3)_2$)	70
4.1.3	Bis(trimethylsilyl)lactat ($\text{Lac}(\text{SiMe}_3)_2$).....	71
4.1.4	Trimethylsilyltrifluoracetat ($\text{TFA}(\text{SiMe}_3)$).....	72
4.1.5	Trimethylsilylacetat ($\text{Ac}(\text{SiMe}_3)$), Trimethylsilyltriflat ($\text{Tf}(\text{SiMe}_3)$) – NMR-Analytik	73

4.2	Klassische Ionic Liquids	74
4.2.1	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIM]Cl)	74
4.2.2	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ([EMIM]Br)	76
4.2.3	1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid ([PMIM]I)	77
4.2.4	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ([BMIM]Cl)	77
4.2.5	1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid ([EMIM][DCA])	78
4.2.6	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)amid ([EMIM][NTf ₂])	79
4.2.7	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([EMIM][BF ₄])	80
4.2.8	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMIM][BF ₄])	82
4.2.9	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ([TEA][BF ₄])	83
4.3	Salze gemischter Fluoroborat-Anionen.....	85
4.3.1	Synthesemethoden – Alt und neu.....	85
4.3.2	Difluoro-mono(oxalato)borate	89
4.3.3	Difluoro-mono(malonato)borate	93
4.3.4	Difluoro-bis(acetato)borate	97
4.3.5	Difluoro-bis(trifluoracetato)borate.....	101
4.3.6	Probeversuche zu weiteren Fluoroborat-Anionen.....	105
4.3.7	Zur Reinheit der synthetisierten Salze mit gemischten Fluoroborat-Anionen	108
5	MESSUNGEN UND AUSWERTUNGEN	111
5.1	Dichtemessungen	111
5.2	Thermische Analyse der ILs.....	113
5.2.1	DSC-Messungen	113
5.2.2	TGA-Messungen	115
5.3	Produktverteilung und Langzeitstabilität	122
5.3.1	Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze	123
5.3.2	Difluoro-mono(malonato)borat-Salze	124
5.3.3	Difluoro-bis(acetato)borat- und Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze	125
5.4	Hydrolyseverhalten.....	128
5.4.1	Leitfähigkeitsmessungen.....	128
5.4.2	NMR-Messungen	138
5.4.3	Diskussion der Ergebnisse	149
5.5	Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessung.....	151
5.5.1	Grundlagen und Messergebnisse	151
5.5.2	Korrelation von Viskosität und Leitfähigkeit	159
5.5.3	Fragilität der ILs	166
5.6	CV-Messungen	175
5.7	COSMO-RS-Berechnungen.....	179

6	ZUSAMMENFASSUNG	187
<hr/>		
6.1	Zielsetzung der Arbeit	187
6.2	Die wichtigsten Ergebnisse im Überblick.....	188
6.3	Publikationsverzeichnis	194
7	ANHANG	197
<hr/>		
7.1	Dichtemessungen.....	197
7.2	DSC-Messungen	199
7.3	TGA-Messungen	210
7.4	Produktverteilung und Langzeitstabilität.....	221
7.5	Hydrolyseverhalten (NMR)	225
7.6	Leitfähigkeitsmessungen	229
7.7	Viskositätsmessungen	233
7.8	COSMO-RS-Berechnungen	238
7.9	NMR- und Massenspektren.....	240
8	VERZEICHNISSE	255
<hr/>		
8.1	Abkürzungen	255
8.2	Symbole	257
8.3	Tabellen.....	260
8.4	Abbildungen.....	262
8.5	Literatur.....	267

1 EINLEITUNG

Ionic Liquids – Ein neuer heiliger Gral der Chemie?

„Ionic Liquids – Solutions for Your Success“

„Ionic Liquids – Don’t Miss Your Opportunity to Innovate“

„Ionic Liquids – Fascinating Materials for Your Chemistry“

„Ionic Liquids – Enabling Technologies“

Schlagwörter wie diese sind von mehreren Firmen geprägt worden.^[1] Seit etwa zehn Jahren explodiert geradezu das Forschungsinteresse an Ionic Liquids bzw. Ionischen Flüssigkeiten. So hat sich die Zahl der Publikationen zum Thema Ionic Liquids im Zeitraum 1998 – 2008 mehr als ver Hundertfacht. Getragen wurde diese Entwicklung von einem sich rapide verstärkenden akademischen und industriellen Interesse an diesen Substanzen, nachdem ihr breites potentielles Anwendungsspektrum erkannt wurde.

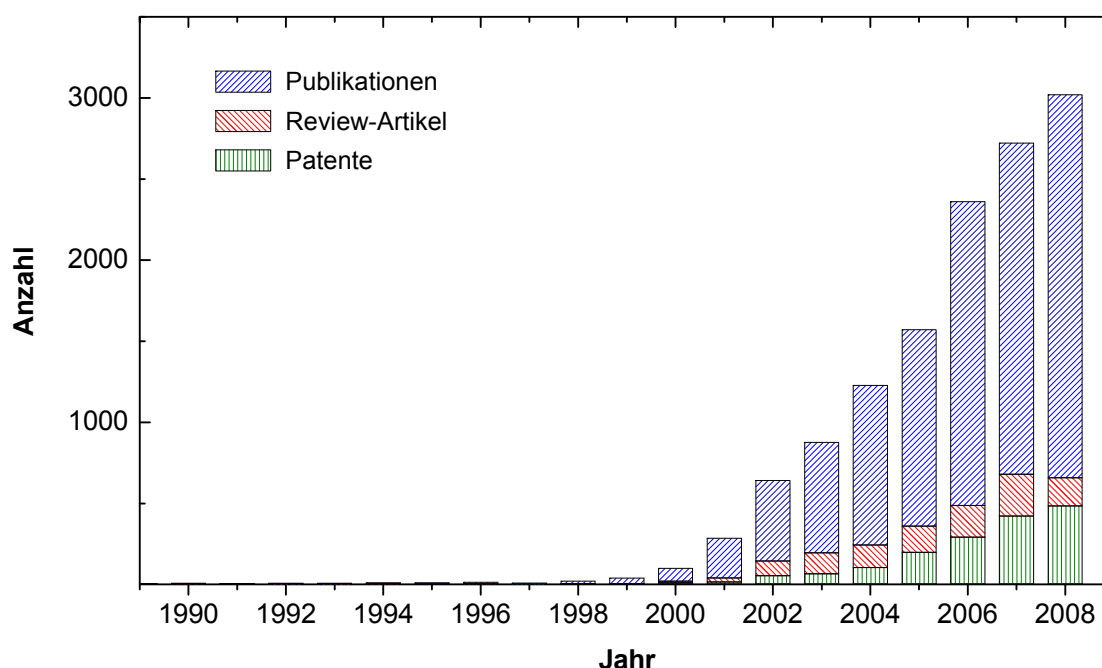


Abb. 1-1: Zahl der Publikationen zum Thema „Ionic Liquids“. Recherche und Analyse mit *SciFinder Scholar* 2007, April 2009.

Was also steckt hinter der Bezeichnung Ionische Flüssigkeit bzw. Ionic Liquid (IL)? Die Begriffe sind praktisch selbsterklärend: Es handelt sich um Flüssigkeiten, die nur aus Ionen bestehen, also um flüssige Salze.

Besonderes Kennzeichen der Ionic Liquids ist ihr niedriger Schmelzpunkt, meist werden 100 °C als Obergrenze für die Bezeichnung Ionic Liquid angesehen.^[2] Das unterscheidet sie von den herkömmlichen Salzen wie etwa Natriumchlorid, das einen Schmelzpunkt von ca. 800 °C hat.

Das Hauptforschungsinteresse gilt jedoch den bei Raumtemperatur (RT) flüssigen Salzen, die oft als „Room Temperature Ionic Liquids“ (RTILs) bezeichnet werden. Als erste RTIL wurde 1914 von Walden bereits Ethylammoniumnitrat beschrieben.^[3] Dennoch fristeten Ionische Flüssigkeiten lange Zeit ein Schattendasein als wenig beachtete Laborkuriosität, da die ILs der ersten Generation (mit Anion wie $[\text{AlCl}_4]^-$) sehr hydrolyseempfindlich waren.

Erst mit der (Wieder-)Entdeckung hydrolysestabiler Anionen und den damit erhaltenen ILs zweiter Generation nahm das breite Interesse an ILs zu. Seit ca. 15 Jahren schließlich boomt in rapide zunehmendem Maße die IL-Forschung, als erkannt wurde, dass diese Substanzklasse eine Reihe interessanter und einzigartiger Eigenschaften und damit zahlreiche potentielle Anwendungsmöglichkeiten bietet, siehe dazu Kapitel 2.

Zunächst soll allerdings noch eine einführende Übersicht zu elektrochemischen Energiespeichern und -wandlern gegeben werden, bei denen die Anwendung von Salzen bzw. ILs erwogen wird, die in Bezug zu den in dieser Arbeit vorkommenden Verbindungen stehen. Eine umfassendere Darstellung würde den Rahmen der Arbeit sprengen, es sei dafür als Einstieg auf die zitierte Literatur verwiesen.

Systeme zur elektrochemischen Energiegewinnung und -speicherung

In der modernen, hochtechnisierten Zivilisation zählt elektrische Energie wie Luft, Wasser und Nahrung zu den lebenswichtigen Grundressourcen des Menschen. Noch wird Energie ganz überwiegend aus den begrenzten fossilen Ressourcen Erdöl, Erdgas und Kohle gewonnen. Vor dem Hintergrund des zu erwartenden Klimawandels wie auch der unvermeidlichen Verknappung fossiler Energieträger ist allerdings die regenerative Gewinnung und effiziente Speicherung von elektrischer Energie *die* technologische Herausforderung unserer Zeit.^[4]

Für die regenerative Energiegewinnung steht Sonnenenergie in prinzipiell ausreichendem Maße und leicht erhältlich zur Verfügung. Photovoltaik-Anlagen und solarthermische Kraftwerke werden im zukünftigen Energiemix je nach geographischen Gegebenheiten durch Wind- und Wasserkraftwerke, Biomasse- und Geothermie-Anlagen ergänzt. Bis dahin werden Gas und Öl noch längere Zeit bedeutend bleiben (Abb. 1-2).

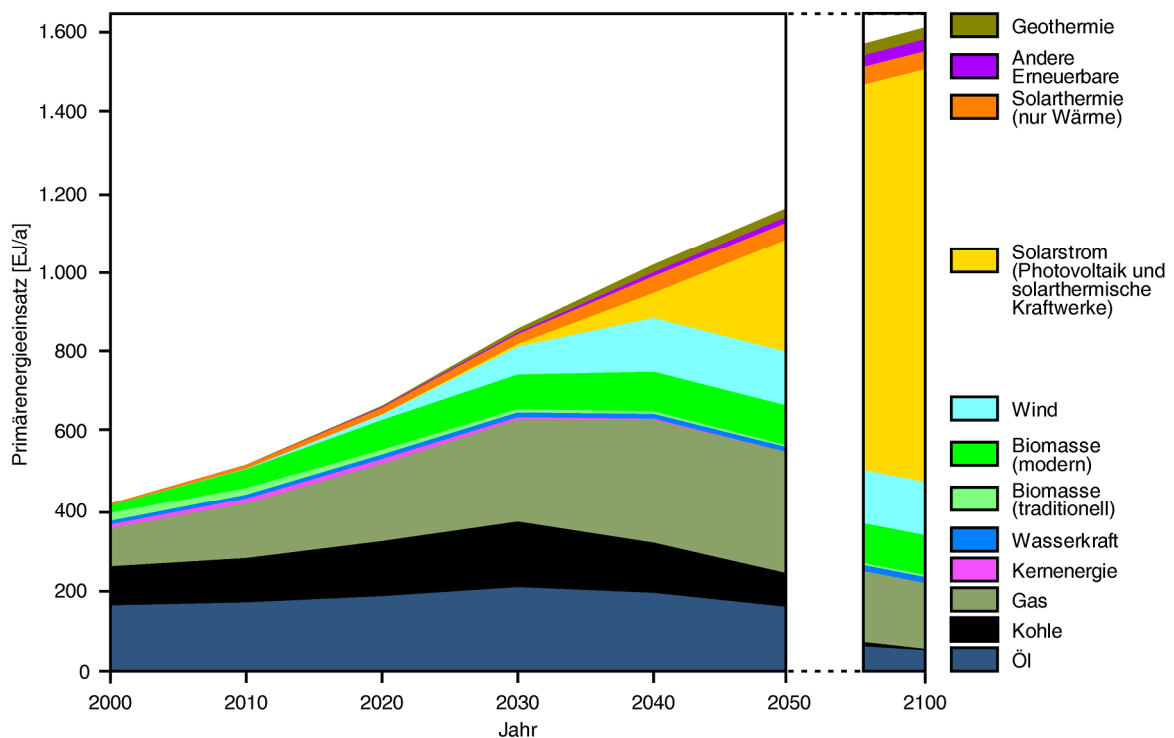


Abb. 1-2: Prognose des Wissenschaftlichen Beirats der Bundesregierung für den zukünftigen globalen Energiebedarf und Energiemix.^[5]

Für die mobile Gesellschaft ist der Verbrennungsmotor als Antriebssystem zur Zeit noch ohne jede Alternative. Die zunehmende Verknappung und Verteuerung der fossilen Brennstoffe wird mittel- bis langfristig jedoch eine Abkehr davon erzwingen. Die Erzeugung von Bio-Kraftstoffen als vollständiger Ersatz für die fossilen Brennstoffe steht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion und ist im erforderlichen Ausmaß kaum möglich. Daher konzentrieren sich Forschung und Entwicklung der Automobil-Branche auf den Wechsel zum elektrischen Antrieb mit Batteriesystemen als Energiespeicher.^[6] Lithium-Ionen-Batterien erscheinen dafür am besten geeignet und werden daher intensiv erforscht und weiterentwickelt. Im Zusammenhang mit der Elektrotraktion spielen auch Doppelschichtkondensatoren eine wichtige Rolle, da sie Leistungsspitzen, z. B. beim Anfahren oder der Bremskraftrückgewinnung, in einem Batterie-Kondensator-Hybridsystem abpuffern können.^[7]

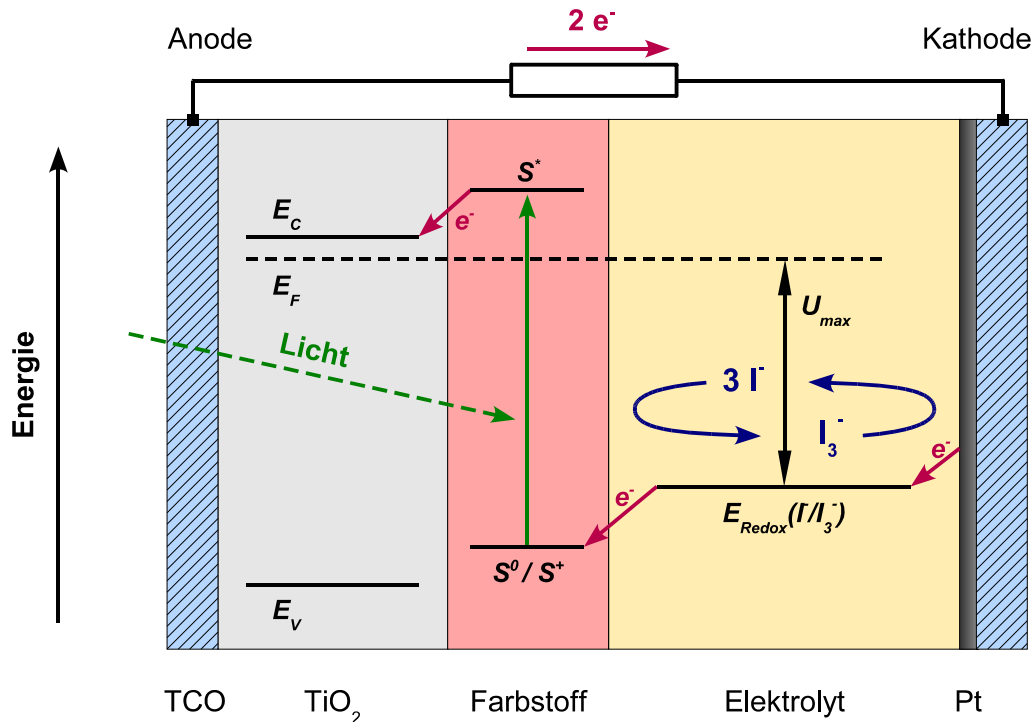
Farbstoffsolarzellen^[8-11]Aufbau

Abb. 1-3: Schema der farbstoffsensibilisierten Dünnschichtsolarzelle.

Der übliche Aufbau und das Funktionsprinzip einer farbstoffsensibilisierten Dünnschichtsolarzelle (Farbstoffsolarzelle) sind in Abb. 1-3 schematisch skizziert.

Die Solarzelle besteht aus zwei Glasplatten, die mit einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO, transparent conducting oxide, meist mit F^- dotiertes SnO_2) beschichtet sind. Auf der Frontseite (Anode) ist auf dem TCO eine dünne TiO_2 -Blockierschicht und dann eine ca. 8 – 15 μm starke nanoporöse TiO_2 -Schicht (Anatas-Modifikation) aufgebracht. Die 5 – 20 nm großen TiO_2 -Nanopartikel sind mit einem geeigneten Farbstoff in möglichst monomolekularer Schicht belegt. Das zweite TCO-Glas (Kathode) ist mit einer dünnen Platin-Schicht bedampft: der Zellenraum ist mit einem Elektrolyten befüllt, der meist das Redox-Paar Iodid/Triiodid enthält, das als Redox-Shuttle den Stromkreis schließt.

Funktionsprinzip

Durch Bestrahlen mit Licht wird der Farbstoff an der Photoanode energetisch angeregt. Die angeregten Farbstoffmoleküle (S^*) geben Elektronen in das Leitungsband des TiO_2 (Halbleiter) ab, wodurch sie oxidiert werden (S^+). Die Elektronen werden über das TiO_2 und TCO-Glas abgeleitet und wandern bei geschlossenem Stromkreis zur Gegenelektrode.

Der oxidierte Farbstoff wird durch das Iodid im Elektrolyten wieder regeneriert (S^0), das dabei gebildete Triiodid wird an der Gegenelektrode wieder zum Iodid reduziert. Damit der Wirkungsgrad der Solarzelle hierbei nicht begrenzt wird, müssen Triiodid und Iodid schnell genug zwischen Pt-Kathode und Farbstoff-TiO₂-Schicht hin und her diffundieren. Limitierend für die Zelle ist wegen des vergleichsweise höheren Iodid-Anteils die Diffusion des Triiodids.

Für den Elektrolyten werden häufig Lösungen verschiedener Iodid-Salze mit Iod und Additiven in organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Aufgrund der Flüchtigkeit der Lösungsmittel ist das aber problematisch bei der Zellenversiegelung. Die Löslichkeit der Elektrolyt-Salze muss außerdem auch bei niedrigen Temperaturen sichergestellt sein.

Aufgrund diverser Probleme mit herkömmlichen Lösungen werden daher alternativ niedrigviskose RTILs als Elektrolyte für die Farbstoffsolarzelle untersucht.^[12-15] Der damit derzeit erzielte max. Wirkungsgrad von ca. 8 % reicht dabei schon fast an den derzeit mit Elektrolytlösungen erreichbaren (ca. 11 %) heran. Förderlich ist dabei u. a. wahrscheinlich der Umstand, dass in ILs der Transport von Iodid bzw. Triiodid zumindest teilweise über einen Elektronen-Austausch-Transportmechanismus vergleichbar dem Grotthuss-Mechanismus bei H^+ und OH^- in Wasser erfolgen kann (vgl. Kap. 5.5.2 und 6.2).

Lithium-Ionen-Akkumulatoren^[16-24]

Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien haben in den letzten Jahren eine sehr große wissenschaftliche, industrielle und öffentliche Aufmerksamkeit erfahren, seit die Firma *Sony* im Jahr 1990 den ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulator vorgestellt hat. Als Energiespeicher für die moderne mobile Computer-, Mobiltelefon-, Foto- und Unterhaltungselektronik sind sie nicht mehr wegzudenken, denn Lithium-Ionen-Akkus bieten im Vergleich zu anderen Akku-Systemen die höchste spezifische Energiedichte. Dazu kommt eine sehr geringe Selbstentladung und relativ gute Zyklenfestigkeit.

Aufbau und Funktionsprinzip eines Li-Ionen-Akkus sind in Abb. 1-4 dargestellt. Die Lithium-Ionen werden beim Laden in der negativen Elektrode und beim Entladen in der positiven Elektrode jeweils in einer Wirtstruktur eingelagert. Die Potentialdifferenz für das Li^+ in den Elektrodenmaterialien bestimmt die Zellspannung des Akkus und diese zusammen mit der Speicherkapazität der Elektrodenmaterialien dessen Energiedichte. Die Geschwindigkeit der Ein- und Auslagerung des Li^+ sowie dessen Diffusion durch den Elektrolyten bestimmt dagegen die Leistungsdichte.

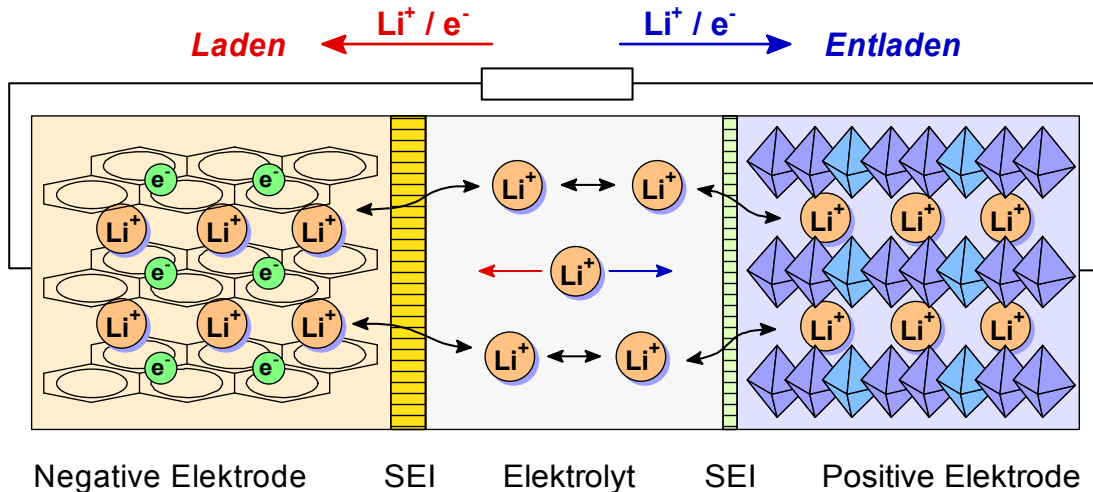


Abb. 1-4: Schema eines Lithium-Ionen-Akkus.

Elektrodenmaterialien

Die negative Elektrode (Anode) besteht im „klassischen“ Fall aus Kohlenstoff (Graphit), in dem im geladenen Zustand Li^+ intercaliert wird. Die Gegenelektronen befinden sich im Elektroden-Material. Die positive Elektrode (Kathode) besteht aus Lithium-Metalloxid-Verbindungen wie z. B. LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$, oder LiMn_2O_4 .^[25] Neuere Typen von kommerziellen Li-Ionen-Akkus verwenden z. B. auch $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenmaterial oder LiFePO_4 als Kathodenmaterial.

Folgende Teilreaktionen finden im Standard-Li-Ionen-Akku an den Elektroden statt:

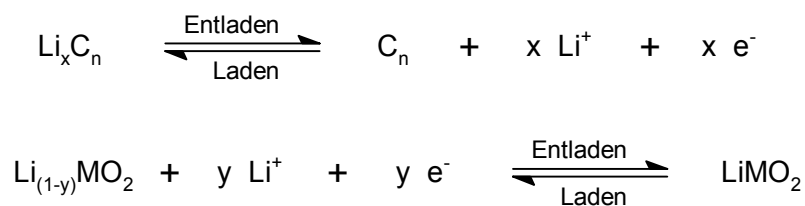


Abb. 1-5: Reaktion an der negativen Elektrode (oben, $0 < x < 1$, $n \geq 6$) und an der positiven Elektrode (unten, $0 < y \approx 0,5$) des Li-Ionen-Akkus.

Die Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien bzw. die Verbesserung bereits bekannter Materialien z. B. durch Nanostrukturierung dominiert die Li-Ionen-Akku-Forschung. Metallisches Lithium ist aufgrund von Langzeitstabilitäts- und Sicherheitsproblemen als Anoden-Material bisher nicht anwendbar. Es würde die bei weitem höchste Energiedichte bieten. Auch Li-Legierungen z. B. auf Silizium-Basis sind (noch) nicht anwendbar, da bei der Einlagerung des Lithiums das Volumen drastisch zunimmt, was zu mechanischem Stress führt, der die Langzeitstabilität und Sicherheit limitiert.

Elektrolyte^[26]

Der Elektrolyt verbindet elektrochemisch die beiden durch einen Separator^[27] (in Abb. 1-4 nicht gezeigt) getrennten Elektroden. In Li-Polymer-Akkus ist er durch geeignete Polymere folienartig bzw. geliert ausgeführt und fungiert dann selbst als Separator.^[28] Der Standardelektrolyt besteht aus LiPF_6 in einem Lösungsmittelgemisch, basierend auf organischen Carbonaten wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) etc. Hinzu kommen noch diverse Additive.^[29] Die wichtigsten Anforderungen an den Elektrolyten sind ausreichende thermische und elektrochemische Stabilität sowie hohe Leitfähigkeit. Bisher sind keine Elektrolyte bekannt, die gegenüber der Anode stabil wären, es bildet sich stets eine dünne Deckschicht aus (SEI, solid electrolyte interface). Die Eigenschaften der SEI sind von entscheidender Bedeutung für das Funktionieren und die Langzeitstabilität der Li-Ionen-Akkus. Sie hängen von Lösungsmittel, Leitsalz und Additiven ab, die Elektrolytzusammensetzung muss daher stets als ganzes optimiert werden.

LiPF_6 als Standardelektrolyt ist ziemlich hydrolyseempfindlich (dabei entsteht HF), und auch thermisch nicht sonderlich stabil (Zersetzung zu LiF und PF_5). Andere geeignete Lithiumsalze haben alle jedoch Nachteile, die den breiten Einsatz anstelle von LiPF_6 verhindern: LiAsF_6 (Reduktionsgefahr, hohe Toxizität der As(III)- und As-Spezies), LiClO_4 (starkes Oxidationsmittel, Explosionsgefahr bei höheren Temperaturen), LiBF_4 (schlechte Leitfähigkeit wegen starker Ionen-Assoziation), $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (teuer, Korrosion des Al-Stromableiters der Kathode). LiPF_6 ist daher bisher der beste Kompromiss zur Erfüllung der geforderten Eigenschaften.

Als potentieller Ersatz für das LiPF_6 sind u. a. in Regensburg eine Reihe von Borat-basierten Lithiumsalzen entwickelt worden (Kap. 2.4). Das bisher interessanteste Alternativ-Salz ist das Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB bzw. $\text{Li}[\text{B}(\text{Ox})_2]$).^[30] LiBOB-Lösungen haben zwar eine schlechtere Leitfähigkeit als vergleichbare LiPF_6 -Lösungen, sonst aber einige Vorteile (sehr gute SEI-Bildung, thermisch stabiler, keine Gefahr der HF-Bildung, günstiger). Ein neuerer und noch vielversprechender Ansatz ist das Lithium-difluoro-mono(oxalato)borat (LiDFOB bzw. $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$), das die positiven Eigenschaften von LiPF_6 und LiBOB zu vereinen scheint. Siehe dazu die in Kap. 2.4 zitierte Literatur. Der Einsatz normaler ILs in Lithium-Ionen-Akkus wird ebenfalls untersucht, da sie im Vergleich zu den üblichen Lösungsmitteln eine höhere thermische Stabilität und reduzierte Entflammbarkeit bieten würden.^[24,31-33]

Doppelschichtkondensatoren^[16,23,34-37]

In Doppelschichtkondensatoren (DLCs, double layer capacitors) wird die elektrische Energie beim Laden durch die Bildung von elektrochemischen Doppelschichten gespeichert. Die Ladungen an den Elektrodenoberflächen werden in der nur wenige Nanometer dicken Doppelschicht jeweils von den entgegengesetzt geladenen Ionen des Elektrolyten kompensiert. Bei diesem rein physikalischen Prozess findet im Idealfall keine chemische Reaktion statt, dadurch kann er sehr schnell erfolgen und ist hochgradig reversibel, sodass eine Lebensdauer von bis zu einer Million Lade-Zyklen möglich ist.

Ein einfaches Ersatzschaltbild eines DLCs wäre die Serienschaltung zweier Kondensatoren (einer pro Elektrodenfläche bzw. Doppelschicht) mit einem dazwischen liegenden Innenwiderstand (bestimmt durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten).

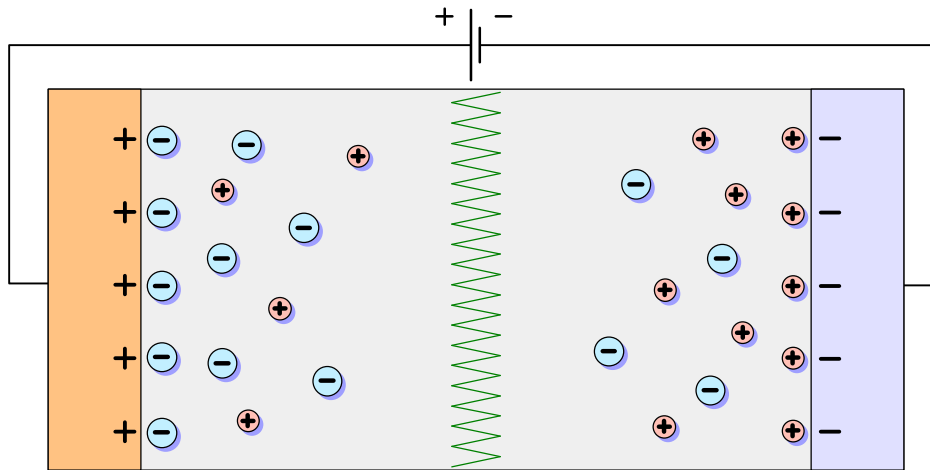


Abb. 1-6: Einfaches Schema eines Doppelschichtkondensators.

Normale DLCs bieten sehr hohe spezifische Leistungsdichten ($800 - 1200 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) bei allerdings nur geringen spezifischen Energiedichten ($4 - 5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Die Kapazität C eines DLCs hängt von der effektiven Elektrodenoberfläche ab, zusammen mit der Spannung U bestimmt dies die gespeicherte Energie des Kondensators, $E = 1/2 \cdot C \cdot U^2$. Die Leistungsdichte wird vom Innenwiderstand des DLCs limitiert und ist somit abhängig von der Bauweise und der Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Die Elektroden sind überwiegend aus porösem Kohlenstoff-Material (Aktivkohle) gefertigt, sie bieten bei spezifischen Oberflächen von bis zu $1500 - 2500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ spezifische Kapazitäten von bis über $200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Die maximale Spannung wird durch die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten limitiert.

Mit nichtwässrigen Elektrolytlösungen (Lösungsmittel meist Acetonitril, Elektrolytsalz z. B. Tetraethylammoniumtetrafluoroborat) sind Maximalspannungen von ca. 2,5 – 2,7 V möglich, mit wässrigen Elektrolyten (H_2SO_4 , KOH) dagegen nur ca. 1,0 – 1,1 V; die wässrigen Elektrolyte haben dafür deutlich höhere Leitfähigkeiten. Ionic Liquids sind daher aufgrund ihrer teils hohen Spannungsfenster von über 4 V interessant für die Anwendung als Elektrolyte für DLCs.^[31,38-42] Sie können dabei sowohl pur, mit Lösungsmitteln hochkonzentriert gemischt oder auch in Lösung wie klassische Elektrolytsalze eingesetzt werden. In letzterem Fall bieten sie oft eine bessere Löslichkeit bei tiefen Temperaturen als die herkömmlichen Elektrolyte.^[34,43]

Zielsetzung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat die Synthese und Charakterisierung verschiedener Ionischer Flüssigkeiten zum Thema. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt: Einerseits wurden mehrere bereits bekannte, „klassische“ ILs im Rahmen eines BMBF-Forschungsprojektes zur „Entwicklung von Systemkomponenten für langzeitstabile Farbstoffsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad“ hergestellt und charakterisiert. Diese ILs wurden in Zusammenarbeit mit Wachter^[44] und Zistler^[45] auf deren Eignung für Farbstoffsolarzellen hin untersucht.

Das Hauptthema der Arbeit war andererseits die Synthese und Charakterisierung von neuen Ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von gemischten Fluoroborat-Anionen, was im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojektes „Ionic Liquids“ (SPP 1191) stattfand. Dazu wurden verschiedene neue Salze und ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen hergestellt und charakterisiert.

Da die vor Beginn der Arbeiten dafür literaturbekannten Synthesemethoden durchwegs Reinheitsprobleme mit sich brachten, wurde eine verbesserte Synthesemethode für die gemischten Fluoroborat-Anionen entwickelt, die vielseitig anwendbar sein sollte und Verunreinigungen, insbesondere Chlorid vermeiden sollte, da dies für die meisten elektrochemischen Anwendungen abträglich ist.

2 IONISCHE FLÜSSIGKEITEN

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C als „Ionische Flüssigkeit“ bzw. „Ionic Liquid“ (IL) bezeichnet.^[2] Ionic Liquids, die auch bei Raumtemperatur noch flüssig sind, werden oft als „Room Temperature Ionic Liquids“ (RTILs) bezeichnet, ihnen gilt das Hauptinteresse der IL-Forschung.

Lange Zeit blieben Salze oder Salzmischungen mit ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkten ein nur wenig beachtetes Kuriosum, das allenfalls für spezielle Aufgaben, z. B. in der Elektrochemie zur Abscheidung von Aluminium aus (allerdings sehr hydrolyseempfindlichen) Chloroaluminat-Salzen interessant schien.^[46] Dies hat sich durch die erwähnten Forschungsaktivitäten der letzten 10 – 15 Jahre drastisch geändert, und in den letzten Jahren wurden die ersten konkreten Anwendungen von ILs realisiert.

In den folgenden Unterkapiteln werden in aller Kürze die wichtigsten Prinzipien bezüglich der Eigenschaften von ILs, die allgemeinen Synthesestrategien für ILs und eine Auswahl möglicher Anwendungen skizziert.

Übersichten zu Ionic Liquids bieten z. B. Ref. ^[2,46-48] Als umfassendes Standardwerk zu ILs darf derzeit sicher das Buch „Ionic Liquids in Synthesis“^[49] von Wasserscheid und Welton angesehen werden, auf das hiermit ausdrücklich als generelle Referenz zu allen folgenden Ausführungen verwiesen sei. Als gute Einstiegsmöglichkeit zur Recherche von zahlreichen physikochemischen Daten vieler ILs sei außerdem auf die frei zugängliche NIST-Datenbank *IL-Thermo*^[50] verwiesen.

2.1 Grundlagen und Eigenschaften

Eine Auswahl typischer Kationen und Anionen für Ionic Liquids ist in Abb. 2-1 dargestellt. Um einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt der ILs zu erreichen, sollten deren Ionen möglichst folgenden Merkmale aufweisen:

- Anionen und Kationen sind jeweils nur einfach geladen, da sonst die Coulomb-Wechselwirkungen zu stark werden würden.
- Die Ladungen sind über die Ionen möglichst gleichmäßig delokalisiert, wodurch die Coulomb-WW zwischen Anion und Kation weiter reduziert wird.
- Die Ionen sind nicht zu klein, da sonst der interionische Abstand gering und damit die Coulomb-WW zu groß werden würde. Die Ionen sind aber auch nicht zu groß, da sonst durch die Van der Waals-WW der Schmelzpunkt zu groß werden würde.
- Durch sterische Hinderung wird ein zu enger Kontakt zwischen Anionen und Kationen vermieden; dies verhindert ebenfalls zu engen Ionen-Kontakt und damit starke Coulomb-WW.
- Die Ionen haben möglichst geringe Symmetrie, d. h. möglichst keine kugelförmige Form, so dass keine dichte und regelmäßige Kristallstruktur (z. B. Kugelpackung) zustande kommen kann.
- Es bilden sich möglichst keine gerichteten Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoff-Brücken, zwischen den Kationen und Anionen aus.

So findet man beispielsweise bei ILs mit 1-Alkyl-3-Methylimidazolium als Kation ein Minimum des Schmelzpunktes bei einer Alkyl-Kettenlänge von ca. sechs bis acht C-Atomen.^[51] Grund dafür ist, dass die kleineren Kationen noch relativ kompakt und „symmetrisch“ sind, während bei den größeren der Einfluss der zunehmenden Van de Waals-Wechselwirkungen auf den Schmelzpunkt überwiegt.

Der Einfluss der Struktur auf den Schmelzpunkt ist auch an einer Reihe von Salzen mit unterschiedlichen Tetraalkylammonium-Kationen erkennbar.^[52] Alle Kationen haben insgesamt zwanzig C-Atome, so dass die Van de Waals-WW jeweils prinzipiell vergleichbar stark sein sollten. Dennoch unterscheiden sich die Schmelzpunkte der Salze um bis zu 200 K, je nach Alkylkettenlängen-Verteilung.

Schließlich weisen fluoridierte Anionen bzw. Kationen durch die im Vergleich zu den unfluoridierten Analoga generell geringeren Van de Waals-WW auch geringere Schmelzpunkte auf.^[53-55]

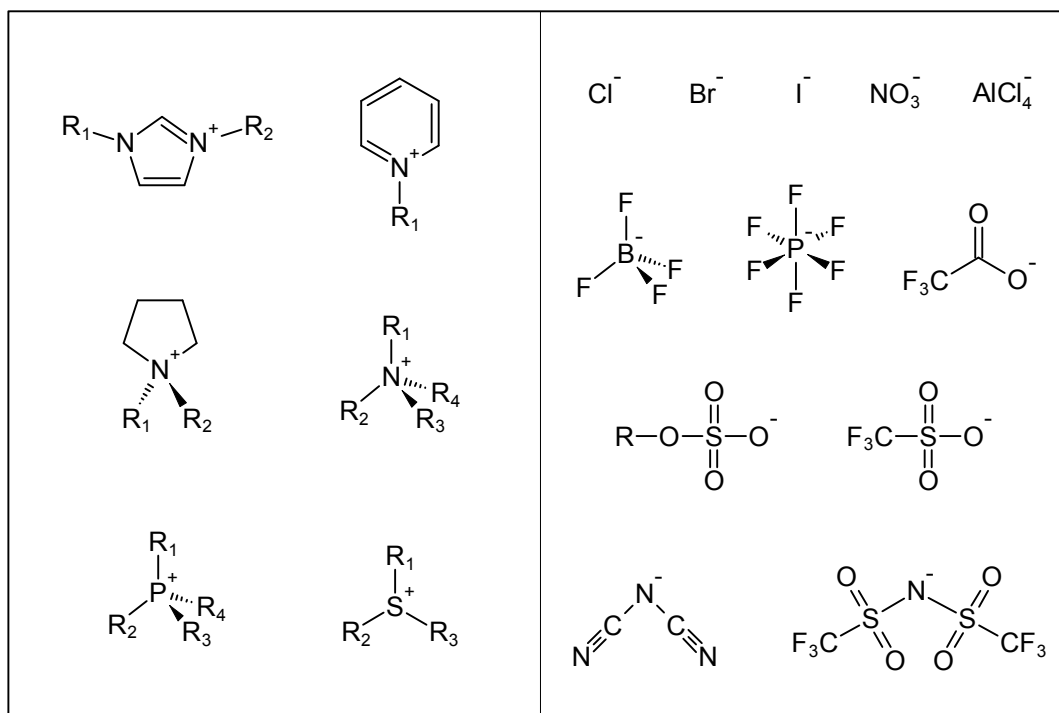


Abb. 2-1: Einige Beispiele für gebräuchliche Kationen und Anionen von ILs.

Ionic Liquids weisen viele interessante und einzigartige Eigenschaften auf, in denen sie sich von normalen organischen Lösungsmitteln unterscheiden:

- Verschwindend geringer Dampfdruck
- Großer Flüssigkeitsbereich, teilweise von unter 0 °C bis über 400 °C
- Hohe Leitfähigkeit, oft großes Spannungsfenster, hohe Ionenstärke
- Hydrophil bis hydrophob einstellbare Lösungsmiteigenschaften

Die in der Anfangszeit der IL-Forschung noch häufiger getroffene Aussage, dass ILs *keinen* Dampfdruck hätten, ist inzwischen nicht nur theoretisch widerlegt worden. In einigen Fällen gelang sogar die Destillation von ILs im Vakuum.^[56-58] Meist setzt aber vor dem Verdampfen bereits Zersetzung ein.

Ionic Liquids können hydrophilen (Kurzketten Kationen, Halogenide, Nitrat, Acetat, Ethylsulfat etc.) bis hydrophoben (Langkettige Kationen, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Hexafluorophosphat etc.) Charakter haben, so dass es wasserlösliche wie auch mit Wasser nicht mischbare ILs gibt.^[59,60] Die meisten ILs sind hygroskopisch und auch die hydrophoben ILs nehmen bis zu einem gewissen Sättigungsgrad leicht Wasser auf.

Durch die Wahl der Ionen werden Viskosität, Lösungsverhalten, Schmelzpunkt sowie thermische und elektrochemische Stabilität beeinflusst. Daher werden ILs als „designer solvents“ bezeichnet.^[61]

Für viele Anwendungen ist die meist hohe Viskosität von Ionic Liquids von Nachteil. Um ILs mit niedriger Viskosität und niedrigem Schmelzpunkt zu erhalten, sind insbesondere unsymmetrische Anionen mit delokalisierte Ladung nötig, so dass möglichst keine starken H-Brücken zwischen Kationen und Anionen auftreten. Hierfür sind schwach koordinierende Anionen wie Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Dicyanamid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat etc. besonders geeignet.^[62-64]

Es erscheint daher paradox, dass ILs mit 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen bei gleichem Anion einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als mit 1,2,3-Trialkylimidazolium-Kationen, denn das H am C₂-Atom zwischen den beiden N-Atomen ist am stärksten für H-Brücken geeignet. Die Lösung dieses Paradoxons ist in der Energie-Landschaft für die WW des Anions mit den Kationen zu finden. Die Alkylgruppe am C₂ blockiert zudem die Bewegung des Anions von einer Seite des Kations auf die andere und führt so zu einer Verringerung der Dynamik in der Flüssigkeit und zu einem höheren Schmelzpunkt.^[65]

Die Eigenschaften von ILs werden stark von der Art der Ionen bestimmt, wie systematische Untersuchungen des Einflusses von Kationen bzw. Anionen zeigen.^[49,59,60,62,66-71]

Allgemein ist zu beachten, dass viele IL-Eigenschaften stark von der Reinheit der IL abhängen, was die Vergleichbarkeit von Literaturwerten erschwert.^[72] Dies begründet die hohen Reinheitsanforderungen, die generell an ILs gestellt werden sollten.

Von stark zunehmender Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die theoretische Vorhersage und Erklärung von IL-Eigenschaften, z. B. um aus der inzwischen großen Zahl an verfügbaren ILs (und der sehr viel höheren Zahl an theoretisch denkbaren ILs) die für eine Anwendung am besten geeignete auswählen zu können.

Dazu ist unter anderem die empirische QSAR-Methode (Quantitative Structure-Activity Relationship) einsetzbar, für die allerdings zunächst die Evaluierung möglichst vieler experimenteller Daten nötig ist.^[73-75] Besonders interessant erwiesen sich die Korrelationen des IL-Molvolumens mit einigen IL-Eigenschaften, z. B. Viskosität, Leitfähigkeit, Dichte und Schmelzpunkt.^[75-78] Das Molvolumen der ILs ist aus Dichtemessungen erhältlich (siehe Kap. 5.1) oder durch die Berechnung und Addition der molekularen Volumina der einzelnen Ionen der ILs. Je nach Methode sind die Ergebnisse unterschiedlich genau. Sehr gute Ergebnisse für die Vorhersage der Dichte von ILs wurden bei Berechnungen anhand von Ionenpaaren anstelle von einzelnen Ionen erzielt, allerdings führt dies zu etwas erhöhtem Rechenaufwand.^[79]

2.2 Synthese Ionischer Flüssigkeiten

Ionic Liquids lassen sich nur schwer reinigen. Die Destillation ist prinzipiell kaum möglich, auch wenn inzwischen einige ILs erfolgreich im Vakuum destilliert werden konnten.^[56,57] Die Umkristallisation ist nur bei Substanzen mit einem ausreichend hohen Schmelzpunkt praktikabel, dann ist sie allerdings meist die Methode der Wahl.

Somit stehen als Reinigungsmethoden meist nur die Entfernung von flüchtigen Komponenten im Vakuum, die Extraktion von Verunreinigungen durch ein mit der IL nicht mischbares Lösungsmittel oder das Ausfällen der Verunreinigungen in einem Lösungsmittel, in dem die IL löslich ist, zur Verfügung. Häufig führt dies allein jedoch nicht zur benötigten Reinheit der Produkte. Daher empfiehlt es sich generell, stets von möglichst reinen Edukten auszugehen und die Syntheseroute bzw. Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass die Bildung von Nebenprodukten oder unvollständiger Umsatz möglichst vermieden wird.^[49]

Zur Synthese von ILs sind je nach Ziel-Substanz unterschiedliche Methoden zielführend.^[2,49] Aufgrund der unüberschaubaren Vielzahl an möglichen ILs muss für jeden Fall die am besten geeignete Möglichkeit gefunden werden. Die zwei grundlegenden Hauptmethoden sind die Direkt-Synthese und die (Anionen)-Metathese, davon leiten sich verschiedene Varianten ab. Bei der Direktsynthese werden die gewünschten Kationen und Anionen im gleichen Arbeitsschritt erzeugt. Ist dies nicht möglich, wird meist zunächst durch Direktsynthese ein Salz mit dem Ziel-Kation hergestellt und dann in einem zweiten Schritt das Anion ausgetauscht.

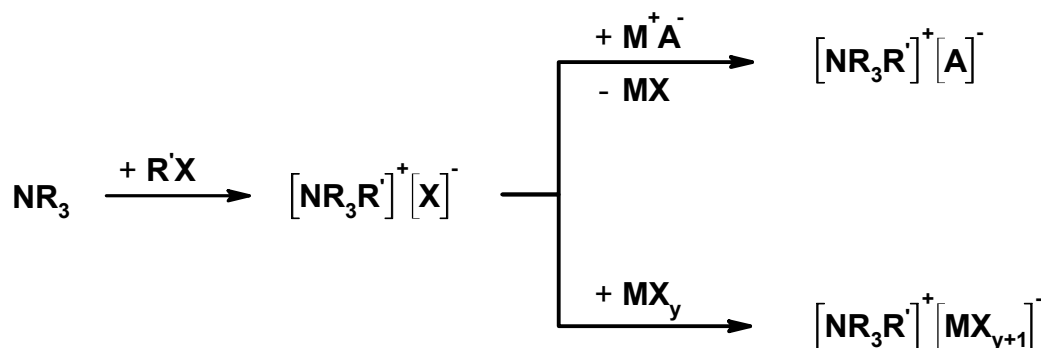


Abb. 2-2: Grundlegende Synthesewege für ILs am Beispiel eines Alkyl-Ammoniumkations.^[2]

Direktsynthese

Bei weitem am wichtigsten ist die Direktsynthese durch Alkylierung geeigneter Edukte mit verschiedensten Alkylierungsreagenzien. Neben dem dafür am häufigsten eingesetzten Edukt 1-Methylimidazol sind u. a. auch andere Alkylimidazole, Pyridin, verschiedenste tertiäre Amine und Phosphane oder auch organische Sulfide sowie Derivate von den genannten Verbindungen einsetzbar. Als Alkylierungsmittel sind hauptsächlich Alkylhalogenide, aber auch z. B. Alkyltriflate oder -sulfate gebräuchlich, je nach gewünschtem Anion.

Ein einfache Variante der Direktsynthese ist die Neutralisation einer Brönstedt-Base mit einer Brönstedt-Säure, wie dies z. B. bei der Synthese von Ethylammoniumnitrat aus Ethylamin und Salpetersäure erfolgt. Dies ist besonders interessant bei chiralen ILs, z. B. aus Aminosäuren.^[80,81] Nicht immer sind die protonierten Spezies jedoch sonderlich stabil; es ist hierbei darauf zu achten, dass das Gleichgewicht der Säure-Base-Reaktion möglichst vollständig auf der Produkt-Seite liegt.^[82]

Anionen-Austausch

Die Anionen-Metathese, bei der das Anion eines org. Salzes durch ein anderes ersetzt wird, ist für alle Ionic Liquids nötig, die nicht durch Direktsynthese erhältlich sind.^[49] Meist erfolgt die Metathese durch Zugabe eines zweiten Salzes, das so gewählt wird, dass die Anionen möglichst vollständig ausgetauscht werden. Dies gelingt am besten, wenn das unerwünschte Anion mit dem Kation des zugegebenen Salzes in der Lösung oder der reinen IL einen schwerlöslichen Niederschlag bildet, von dem die Ionic Liquid abgetrennt werden kann. Anstelle eines Salzes kann auch eine Brönstedt-Säure eingesetzt werden, wenn das protonierte Anion des Edukts z. B. im Vakuum ausgetrieben werden kann. Interessant ist der Einsatz einer Säure besonders auch dann, wenn als Anion der Ausgangsverbindung OH^- eingesetzt werden kann.

Die IL-Synthese durch Mischung von org. Halogenid-Salzen mit geeigneten Lewis-Säuren wurde besonders in den Anfängen der IL-Forschung eingesetzt (häufig Chlorid-Salze und AlCl_3).^[46] Hierbei werden genau genommen die Anionen nicht ausgetauscht, sondern modifiziert. Beispielsweise entsteht in einer Mischung aus 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-chlorid und AlCl_3 je nach Mischungsverhältnis ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen anionischen Spezies wie z. B. $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ und $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$.^[2] Problematisch ist jedoch die Hydrolyseempfindlichkeit dieser ILs.

2.3 Anwendungsmöglichkeiten von ILs

Ionic Liquids bieten aufgrund ihrer Eigenschaften eine Vielzahl von potentiellen Einsatzmöglichkeiten, wovon inzwischen auch bereits eine Reihe realisiert werden^[48,49,83,84]. Die folgende Liste gibt einen (unvollständigen) Überblick über einige ausgewählte IL-Einsatzbereiche, meist dienen die ILs dabei als Lösungsmittel:

Synthese und Katalyse^[85-92]

- Organische Reaktionen aller Art
- Anorganische Nanopartikel
- Heterogen-homogene SILP-Katalyse (SILP: Supported Ionic Liquid Phase)

Elektrochemie^[31,93-96]

- Elektrolyte für Farbstoffsolarzellen, Doppelschicht-Kondensatoren und Lithium-Ionen-Batterien, Membrane (geliert) für Brennstoffzellen
- Nichtwässrige Metall- und Legierungsabscheidung

Analytik^[97,98]

- Stationäre Phase in GC- und HPLC-Säulen, Lösungsmittel für Headspace-GC
- Matrizen für MALDI-Massenspektrometrie
- Kapillar-Elektrophorese
- Karl Fischer-Titration
- Elektrochemische Gassensoren

Flüssigkeiten für Spezialanwendungen^[48,49,83,84]

- Zweiphasen-Extraktion, extraktive Destillation, Gas-Trennung
- Medien zum Wärmetransport oder zur Wärmespeicherung
- Träger für die Speicherung von gefährlichen Gasen
- Betriebsmittel für Sorbtions-Kälteanlagen
- Lösungsmittel für Cellulose
- Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anti-Elektrostatik-Mittel

Für Details sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

Die Wirtschaftlichkeit der Anwendungen hängt oft von Verfügbarkeit und Preis der ILs ab. Hier hat es in den letzten Jahren starke Fortschritte gegeben, denn verschiedene kommerzielle Anbieter haben inzwischen eine Vielzahl von ILs im Angebot. Für hochreine ILs ist die Situation (besonders in Bezug auf den Preis) allerdings teilweise noch unbefriedigend. Während für die grundlegende Eigenschafts-Untersuchung möglichst reine ILs verwendet werden sollten, ist für die wirtschaftliche Anwendung in größerem Maßstab aber eher entscheidend, dass die ILs auch in technischer Qualität eingesetzt und leicht wieder gewonnen werden können. Bei der Anwendungs-Entwicklung ist dabei zu berücksichtigen, dass die Eigenschaften der ILs teilweise stark von deren Reinheit abhängen, z. B. die Viskosität oder die elektrochemische Stabilität.

2.4 ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen

Im Rahmen vorangegangener Arbeiten^[34,99-101] zu verschiedenen Borat-Anionen wurde festgestellt, dass Tetraethylammonium-difluoro-mono(oxalato)borat ([TEA][BF₂Ox]) mit nur 33 °C einen sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt hat als Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ([TEA][BF₄], 382 °C)^[43] und Tetraethylammonium-bis(oxalato)borat ([TEA][B(Ox)₂], 118 °C)^[101]. Zusammen mit früheren Arbeiten^[102-107] zur Eignung verschiedener Borat-Salze für Doppelschichtkondensatoren und Lithium-Ionen-Batterien war diese Beobachtung der Ausgangspunkt für die genauere Untersuchung neuer ionischer Flüssigkeiten mit solchen „gemischten Fluoroborat-Anionen“ der Form [BF_(4-n)X_n]⁻, die sowohl Fluorid wie auch Carboxylate X als Liganden am Bor aufweisen.

Hierfür wurden die in Abb. 2-3 gezeigten Kationen 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium und Tetraethylammonium mit den in Abb. 2-4 gezeigten Anionen Difluoro-mono(oxalato)borat, Difluoro-mono(malonato)borat, Difluoro-bis(acetato)borat und Difluoro-bis(trifluoracetato)borat kombiniert.

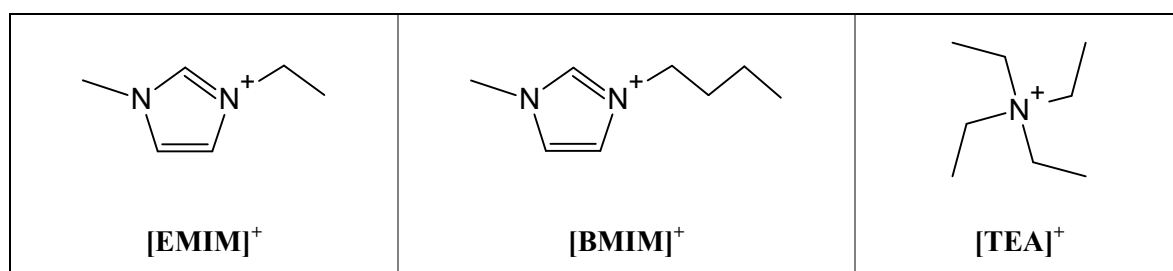


Abb. 2-3: Kationen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Borat-basierten ILs.

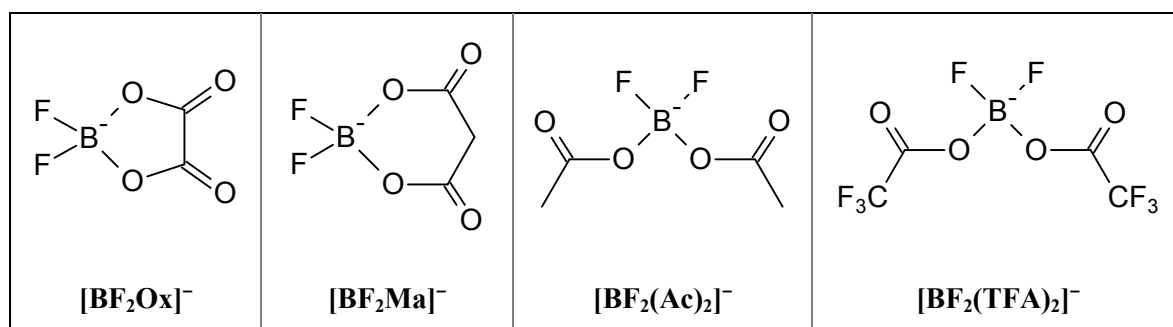


Abb. 2-4: Anionen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Borat-basierten ILs.

Eine Recherche mit *SciFinder Scholar 2007* ergab, dass ionische Flüssigkeiten mit diesen Anionen in der wissenschaftlichen Literatur noch kaum beschrieben worden sind.ⁱ

Bei den $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salzen war lediglich das Lithiumsalz $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ schon Gegenstand einiger elektrochemischer Untersuchungen, denn es ist ein vielversprechender Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien.^[108-113] Es vereint die Vorteile des derzeitigen Standard-elektrolyten LiPF_6 (gute Leitfähigkeit ermöglicht hohe Leistung, allerdings hydrolyseempfindlich und thermisch instabil) und Lithium-bis(oxalato)borat (bessere Langzeitstabilität und Sicherheit, Maximalleistung allerdings geringer). Die ILs $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$, $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ und $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ sind hingegen unter Mitwirkung des Autors in Ref.^[99-101] erstmals vorgestellt worden.

Bei den $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Salzen sind die ILs $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$, $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ und $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$ bisher noch nicht beschrieben worden, und für organische $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ - und $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze wurden diese Anionen bisher lediglich von Brownstein^[114,115] in Zusammenhang mit der Analyse der Produktverteilungen von $[\text{BF}_3\text{X}]$ -Addukten beschrieben, siehe dazu Kap. 3.7.

Die bisher eingesetzten Synthesemethoden für die gemischten Fluoroborat-Anionen sind in Kap. 4.3.1 beschrieben. Bezüglich der Produktreinheit sind all diese Methoden allerdings nicht gerade optimal, da beispielsweise Chlorid oder Lithiumfluorid in nicht unerheblichem Maße als Verunreinigungen auftreten. Dies ist gerade bei ILs und im elektrochemischen Kontext von Nachteil. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Syntheseverfahren entwickelt, das diese Nachteile vermeidet. Siehe Kap. 4.3.

ⁱ Stichtag 01.04.2009, Recherche nach der Anionen-Strukturformel. Die Suche ergab – wenn überhaupt – überwiegend Treffer in (zumeist japanischer) Patentliteratur. Vor Beginn der Arbeit (Ende 2005) lagen lediglich einige Patente zu $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ (ab 2002) und $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$ (ab 2005) vor.

3 EXPERIMENTELLE METHODEN

3.1 NMR-Spektroskopie

Grundlagen

Im folgenden Abschnitt wird nur knapp auf die wesentlichsten Grundlagen der NMR-Spektroskopie eingegangen, so weit sie für die Auswertung und Interpretation der gemessenen NMR-Spektren relevant sind.^[116,117]

Zahlreiche Atomkerne haben einen (halb- oder ganzzahligen) Kernspin. Dieser wird mit der Kernspinquantenzahl I beschrieben. Im Fall $I > 0$ besitzen die Kerne einen Kernspindrehimpuls und ein magnetisches Moment. In einem externen Magnetfeld hat das magnetische Moment eines Kernels eine definierte Anzahl (m_I) gequantelter Orientierungsmöglichkeiten. Für die magnetische Kernspinquantenzahl m_I gilt dabei $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$, so dass es $(2 \cdot I + 1)$ Möglichkeiten für m_I gibt.

Grundlage der NMR-Spektroskopie ist die Tatsache, dass in einem äußeren Magnetfeld aufgrund der Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit dem Magnetfeld die möglichen Orientierungszustände nicht mehr alle gleichmäßig besetzt werden, da sie unterschiedliche Energiezustände aufweisen (Zeeman-Aufspaltung). Der Energieunterschied ist gering, er entspricht für die üblichen Magnetfeldstärken ($\approx 5 - 20$ T) dem Radiofrequenzbereich und hängt u. a. vom am betreffenden Kern effektiv vorherrschenden Magnetfeld ab. Das effektive Magnetfeld wird u. a. von der chemischen Umgebung des Kernels (Einfluss der Elektronenhülle) und der Orientierung der magnetischen Momente der benachbarten Kerne bestimmt.

Die Auswertung der normalen 1D-NMR-Spektren erfolgt über die sog. chemische Verschiebung δ und die Multiplizität M der Signale:

Die chemische Verschiebung, angegeben in ppm, ist ein Maß für die Resonanzfrequenz des betreffenden Kernels in Relation zu einer Standardsubstanz und ist für die chemische Umgebung der Kerne charakteristisch. Die einzelnen Signale weisen oft noch eine Feinstruktur auf, die von der Kopplung des Kernels mit den magnetischen Momenten der benachbarten Kerne herrührt. Dies äußert sich in einer Aufspaltung des Signals in mehrere „Linien“ mit spezifischem Abstand und Intensitätsverhältnis.

Die Multiplizität M (Anzahl der Linien) eines Signals ist dabei abhängig von der Kernspinkquantenzahl I und der Anzahl N der magnetisch äquivalenten, koppelnden Kerne; es gilt im einfachsten Fall $M = 2 \cdot N \cdot I + 1$.

Bor-NMR

Bor weist ein natürliches Isotopenverhältnis von ca. 20 % ^{10}B und ca. 80 % ^{11}B auf, die Kernspinkquantenzahl für ^{11}B ist $I = 3/2$, für ^{10}B dagegen $I = 3$.^[118] Zur Messung der Bor-NMR-Spektren wird aufgrund der höheren Empfindlichkeit und Häufigkeit ^{11}B verwendet.

Das Bor im Glas der NMR-Röhrchen führt zu einem breiten Untergrundsignal, so dass die Basislinie der Spektren nicht völlig flach verläuft. Dies muss bei der Integration der Bor-Signale beachtet werden. In Abb. 3-1 sind die Spektren von drei verschiedenen Glas-NMR-Röhrchen und einem Quarz-NMR-Röhrchen (ganz unten) gezeigt. (Qualität jeweils 507 PP, Glasröhrchen von *Wilmad* und *Norrell* sowie aus unbekanntem Bestand. Die Röhrchen waren unterscheidbar durch die Glasfärbung an der Stirnkante: grünlich, gelblich und farblos). Das Signal des Quarz-Röhrchens (*Wilmad*) entspricht dem des Probenkopfs des NMR-Spektrometers alleine.

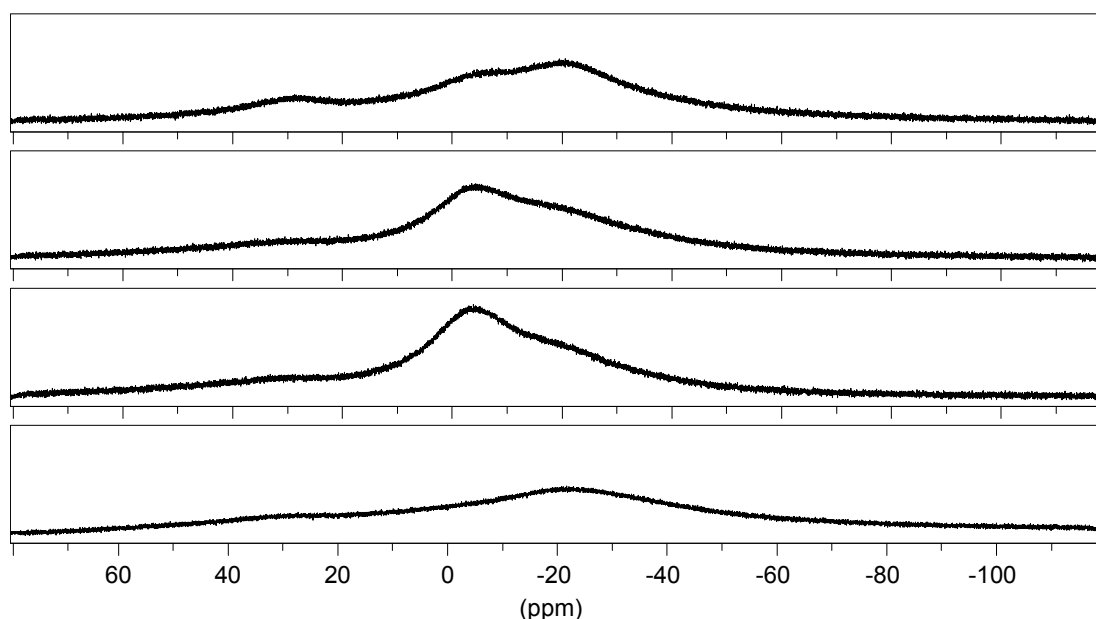


Abb. 3-1: ^{11}B -NMR Spektren von drei verschiedenen Glas-NMR-Röhrchen und einem aus Quarz (unten).

Für eine korrekte Integration der ^{11}B -NMR-Spektren wurden in Zusammenarbeit mit der NMR-Abteilung die Parameter der ^{11}B -NMR-Messung überprüft und optimiert.ⁱ

ⁱ Mit den zuvor verwendeten Parametern ($P_1 = 16,5 \mu\text{s}$ ($\approx 90^\circ$ -Puls), $D_1 = 2 \text{ s}$) konnte die vorgegebene Proben-Zusammensetzung von $[\text{BF}_4]^-$ zu $[\text{B}(\text{Ox})_2]^- = 100 : 30$ nicht reproduziert werden; relativ zu $[\text{BF}_4]^-$ war das $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$ -Integral ca. fünffach zu groß. Erst ein D_1 von 60 s führte zu korrekten Ergebnissen.

Mit der Pulslänge $P_i = 5,5 \mu\text{s}$ (30° -Puls) wurde die Relaxationszeit T_i für $[\text{BF}_4]^-$ in DMSO-d_6 zu ca. 1,5 s bestimmt. Die Chelatoborate hatten im Vergleich dazu eine um ein bis zwei Größenordnungen geringere Relaxationszeit. Für die Delayzeit D_i wurde dann zur Sicherheit 15 s gewählt, so dass stets möglichst $D_i > 5 \cdot T_i$ gilt, was erfahrungsgemäß ausreichend für eine korrekte Integration ist, auch bei Variation von Lösungsmittel (AN, Wasser) und Gegenionen.^[119] Außerdem wurde das Detektionslimit für schwache Signale, z. B. von Verunreinigungen, bestimmt. Dazu wurde mehrere Proben bekannter Zusammensetzung vermessen, die alle jeweils $250 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ (1,15 mol/L, Integral des Signals wurde zu 100 % festgesetzt) enthielten und $[\text{TEA}][\text{B}(\text{Ox})_2]$, das im Bereich von $3,65 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($11,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, resultierendes Integral 1,00 %) bis $0,091 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($0,29 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, resultierendes Integral 0,025 %) variiert wurde. Die Tests ergaben, dass je nach Scan-Anzahl, d. h. entsprechendem Signal-Rausch-Verhältnis, die Detektionsgrenze für das $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$ -Signal bei unter ca. 0,05 mol% ($0,18 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0,58 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) liegt. Somit kann die ^{11}B -NMR-Messung auch effektiv zur Reinheitskontrolle eingesetzt werden.

Für die Standardmessungen wurden die Spektren mit 16 Scans ($NS = 16$) ohne Rotation und mit einem Offset von -20 ppm aufgenommen, um störende Peaks (Rotationsseitenbanden, Sender-Signal) zu vermeiden, die bei Überlagerung mit den Produktpeaks die Auswertung erschweren würden. Die wichtigsten Parameter für die ^{11}B -NMR-Messungen zur Bestimmung der Produktverteilung waren damit also zusammengefasst $P_i = 5,5 \mu\text{s}$, $D_i = 15 \text{ s}$, $O_i = -20 \text{ ppm}$, $NS = 16$.

Fluor-NMR

Fluor kommt natürlich zu 100 % als ^{19}F vor und hat einen Kernspin $I = 1/2$.^[118] Die ^{19}F -NMR-Spektren dienten im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich zur Verifizierung und Ergänzung der Ergebnisse der ^{11}B -NMR-Messungen. Bei direkten Fluor-Bor-Bindungen erhält man stets zwei sehr eng nebeneinander liegende Signale mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 1 : 4; dies spiegelt das ^{10}B - ^{11}B -Isotopenverhältnis wider. Die Ursache hierfür ist die geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebung der ^{19}F -Signale in Nachbarschaft von ^{10}B bzw. ^{11}B . Während das Quartett der $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}}$ -Kopplung in den ^{19}F -Spektren oft sichtbar war (allerdings nicht bei $[\text{BF}_4]^-$, da hier die Kopplungskonstante zu klein ist im Vergleich zur Peakbreite), war die Kopplung zwischen ^{19}F und ^{10}B generell nicht auflösbar.

Si-NMR

Von den natürlich vorkommenden Isotopen des Siliziums ist lediglich ^{29}Si mit einer relativen Häufigkeit ca. 4,7 % zur NMR-Messung geeignet ($I = 1/2$).^[118] ^{29}Si -NMR-Messungen wurden zur ergänzenden Charakterisierung der Trimethylsilyl-Verbindungen verwendet.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Proben für die NMR-Spektren der Reinsubstanzen wurden im Handschuhkasten abgefüllt. Typischerweise wurden ca. 100 – 150 mg der Substanz in 0,7 – 1,0 ml Lösungsmittel gelöst. Als Lösungsmittel kamen Acetonitril- d_3 (*Eurisotop*, > 99,8 % D, $\text{H}_2\text{O} < 0,05$ %), Dimethylsulfoxid- d_6 (*Eurisotop*, > 99,8 % D, $\text{H}_2\text{O} < 0,02$ %) und Chloroform- d_1 (*Deutero*, > 99,8 % D) zum Einsatz. In einigen Fällen wurden die Lösungsmittel $\text{AN-}\text{d}_3$ und CDCl_3 über Molsieb 3 Å getrocknet, wenn sich der Rest-Wassergehalt durch Hydrolyse bei den Trimethylsilyl-Verbindungen als störend erwies.

Die ^1H -, ^{13}C -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 300 bei 300,1 MHz, 75,5 MHz bzw. 282,4 MHz gemessen, mit den externen Standards TMS für ^1H und ^{13}C und CFCl_3 für ^{19}F . Die ^{11}B -NMR-Messungen und ^{29}Si -NMR-Messungen wurden von der NMR-Abteilungⁱ der Zentralen Analytik der Fakultät an einem Bruker Avance 400 bei 128,4 MHz bzw. 79,5 MHz durchgeführt, die chemischen Verschiebungen sind gegen die externen Standards $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bzw. TMS angegeben.

Zur Auswertung der Spektren wurde die Software *ID WIN-NMR* (Version 6.2, *Bruker*) eingesetzt, zur Visualisierung auch *TopSpin* (Version 2.1, *Bruker*). Die Integration der Spektren wurde stets manuell durchgeführt. Insbesondere bei den ^{11}B -NMR-Spektren ist dies aufgrund der durch das Untergrundsignal des Glases beeinflussten Basislinie notwendig. Bei den $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Salzen (4.3.4) kam es zur Überlagerung der Signale der verschiedenen Produktspezies. Die betroffenen Signale wurden daher nach Baseline-Korrektur durch manuelle Deconvolution zerlegt, dann die Einzelpeaks der Multipletts entsprechend ihrer Zuordnung aufaddiert und daraus die relative Zusammensetzung entsprechend der Gesamtintegrale errechnet. Der Fehler der Integration ist dadurch etwas größer, er bewegt sich etwa im Bereich von ein bis zwei Prozent.

ⁱ Mein ausdrücklicher Dank gilt allen Mitarbeitern der NMR-Abteilung für die stets äußerst kooperative Zusammenarbeit, besonders Herrn Fritz Kastner für die Messung eines Großteils der ^{11}B -NMR-Spektren.

3.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) dient zur Identifizierung von chemischen Verbindungen. Dazu wird im einfachsten Fall die Substanz im Vakuum ionisiert, die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt und dann in einem magnetischen Feld abgelenkt, dabei nach ihrem Massen-Ladungs-Verhältnis m/q aufgetrennt, und dann detektiert. Dazu steht eine Reihe verschiedener Methoden für die Ionisierung und Detektion zur Verfügung, mit jeweils unterschiedlichen Anwendungsbereichen.^[117] Die Massenspektrometrie ist allerdings nicht zur Reinheitsbestimmung geeignet, da die Ionisierbarkeit und Detektion für unterschiedliche Verbindungen bzw. Ionen unterschiedlich ist und so die Stärke bzw. An- oder Abwesenheit von Signalen nicht mit der Menge oder dem Vorhandensein der zugehörigen Spezies korreliert.

Alle Massenspektren wurden von der dafür zuständigen Abteilung der Zentralen Analytik aufgenommen.ⁱ Für die Untersuchungen wurde das Elektrospray-Ionisations-Verfahren (ESI) eingesetzt, die Messungen dafür wurden an einem *ThermoQuest Finnigan TSQ 7000* durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Messungen wurde stets Acetonitril verwendet. Mit dem ESI-Verfahren werden die Kationen (MS-ESI+) und Anionen (MS-ESI-) der Salze sowie meist auch entsprechend positiv oder negativ geladene Aggregate aus den verfügbaren Ionen detektiert. Fragmentierung tritt dagegen kaum auf.

ⁱ Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Massenspektroskopie-Abteilung für die Durchführung der Messungen und Hilfe bei deren Interpretation.

3.3 Karl Fischer-Titration

Zur Wassergehalts-Bestimmung der synthetisierten Substanzen wurde die Karl Fischer-Titration eingesetzt; die Messungen erfolgten mit einem *Mettler DL18 Karl Fischer-Titrator*. Der Messbereich des Geräts reicht von wenigen ppm bis zu 100 % Wassergehalt, die Endpunktsbestimmung erfolgt dabei voltammetrisch.^[120] Die Karl Fischer-Reagenzien wurden von *VWR* bezogen (*Solvent Apura* und *Titrant 2 Apura*), die Kalibrierung wurde mit einem Wasserstandard (*Hydranal Wasser Standard 0,10, Riedel-de Haën*) regelmäßig nach längeren Standzeiten durchgeführt. Durch die Kalibrierung wird der Korrektur-Faktor *KF* ermittelt, mit dem das angezeigte Ergebnis multipliziert wurde, um den tatsächlichen Wassergehalt zu erhalten.

Grundlagen

Die der Karl Fischer-Titration zugrunde liegende Reaktionsgleichung lautet:^[118,121]



Als Base $\text{R}'\text{N}$ wird üblicherweise Imidazol eingesetzt, da es weniger giftig ist und die Titration damit besser verläuft als mit Pyridin. Das Lösungsmittel für die volumetrische Titration enthält Schwefeldioxid und Imidazol gelöst in Methanol, der Titrant enthält Iod gelöst in Methanol.^[121]

Die zu untersuchende Probe wird in das Lösungsmittel eingebracht und dann vom Gerät mit dem Titrant titriert. Solange noch Wasser vorhanden ist, reagiert das Iod zu Iodid. Die Lösung ist dann noch farblos. Die Endpunktsbestimmung der Titration erfolgt voltammetrisch über eine Elektrode, bestehend aus zwei Platinstiften, die in die Lösung taucht. Dabei wird vom Gerät ein konstanter Gleichstrom vorgegeben, der zwischen den beiden Platinpins (Kathode bzw. Anode) fließen soll. Die dafür nötige Spannung wird gemessen. Wenn kein Wasser mehr vorhanden ist und somit weiter zugegebenes Iod nicht mehr abreagiert, depolarisiert dieses die Elektrode und die für den Stromfluss nötige Spannung nimmt ab. Am Endpunkt ist die Lösung durch das überschüssige Iod gelb-orange gefärbt. Fällt die Spannung unter einen bestimmten Wert, ist der Endpunkt der Titration erreicht und das Gerät errechnet aus dem benötigten Titratorvolumen und dessen Konzentration die in der Probe enthaltene Wassermenge.^[120,121] Das Ausmaß des Entfärbens der Lösung bei Zugabe einer Probe ist erfahrungsgemäß bereits ein erster Hinweis auf deren Wassergehalt.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Flüssige Substanzen werden im Handschuhkasten in eine Hamilton-Spritze aufgezogen und die Kanüle mit einem Stopfen verschlossen. Pro Messung wird eine Substanzmenge von min. 0,5 – 1 g eingesetzt, je nach Wassergehalt. Es werden mindestens zwei bis drei Messungen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt, da die gemessenen Einzelwerte um bis zu 20 – 30 % streuen können.

Die verschlossene Hamilton-Spritze wird gewogen, dann ein Teil der Substanz in das messbereite Gerät eingespritzt und die Titration gestartet. Die wieder verschlossene Hamilton-Spritze wird anschließend erneut gewogen und durch Differenzbildung die eingespritzte Substanzmenge m_{Substanz} bestimmt. Das Gerät gibt nach beendeter Titration die ermittelte Wassermenge $m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz})$ an. Unter Berücksichtigung des durch die Kalibrierung ermittelten Korrekturfaktors KF kann daraus direkt der Wassergehalt $\omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz})$ bestimmt werden:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz}) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz})}{m_{\text{Substanz}}} \cdot KF \quad (3.1)$$

Bei festen Substanzen werden 1 – 2 g im Handschuhkasten in möglichst wenig trockenem Acetonitril (*Merck*, zur DNA-Synthese, Wassergehalt < 10 ppm) gelöst. Die Messungen werden mit der Lösung analog wie bei den flüssigen Substanzen durchgeführt. Für die Auswertung muss neben der eingespritzten Lösungsmenge $m_{\text{Lösung}}$ der Wassergehalt des Lösungsmittels $\omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM})$ analog zu Gl. (3.1) sowie die Gesamt-Einwaagen m_{Substanz} der Substanz und m_{LM} des Lösungsmittels bei der Herstellung der Lösung bekannt sein. Die vom Lösungsmittel stammende Wassermenge $m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM})$ muss nun von der durch die Titration ermittelten Gesamt-Wassermenge $m_{\text{H}_2\text{O}}$ der Lösung abgezogen werden, dazu wurde zur Auswertung Gleichung (3.6) hergeleitet.

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz}) = m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM}) = m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{LM}} \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM}) \quad (3.2)$$

Ausgehend von obiger Wasserbilanz gilt entsprechend Gl. (3.1) für den Wassergehalt:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz}) = KF \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM})}{m_{\text{Substanz}}} = \frac{KF \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{LM}} \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM})}{m_{\text{Substanz}}} \quad (3.3)$$

Die Substanz- und Lösungsmittel-Mengen bei einer Messung sind aus der Zusammensetzung der Lösung und der verwendeten Lösungsmenge erhältlich.

$$m_{\text{LM}} = \frac{m_{\text{LM}}}{m_{\text{LM}} + m_{\text{Substanz}}} \cdot m_{\text{Lösung}} \quad (3.4)$$

$$m_{\text{Substanz}} = m_{\text{Lösung}} - m_{\text{LM}} = \left(1 - \frac{m_{\text{LM}}}{m_{\text{LM}} + m_{\text{Substanz}}} \right) \cdot m_{\text{Lösung}} \quad (3.5)$$

Gleichung (3.4) und Gl. (3.5) eingesetzt in Gl. (3.3) ergibt die Auswertgleichung:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Substanz}) = \frac{KF \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{m_{\text{LM}}}{m_{\text{LM}} + m_{\text{Substanz}}} \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}(\text{LM}) \cdot m_{\text{Lösung}}}{\left(1 - \frac{m_{\text{LM}}}{m_{\text{LM}} + m_{\text{Substanz}}} \right) \cdot m_{\text{Lösung}}} \quad (3.6)$$

Bei sehr trockenen Substanzen (Wassergehalt kleiner als der des verwendeten Lösungsmittels) ist der daraus resultierende Anteil am Wassergehalt der Lösung so gering, dass im Rahmen der Messungenauigkeit mit Gleichung (3.6) evtl. unsinnige, (z. B. negative) Ergebnisse errechnet werden. In diesen Fällen ist lediglich die Aussage möglich, dass der Wassergehalt der Substanz kleiner oder ungefähr gleich dem Wassergehalt des Lösungsmittels ist.

Bemerkung zu den Messungen der verschiedenen Fluoroborat-Salze

Die synthetisierten gemischten Fluoroborat-Salze sind unterschiedlich empfindlich gegenüber Hydrolyse (siehe Kap. 5.4). Die üblichen Karl Fischer-Reagenzien enthalten Methanol, mit dem die analoge Reaktion (Methanolyse) möglich ist. Dabei freigesetzte Säuren können ihrerseits mit Methanol verestert werden, das dabei frei werdende Wasser wird während der Karl Fischer-Titration zusätzlich mit titriert. Durch diese Nebenreaktionen wird das Ergebnis der Wasserbestimmung verfälscht oder die Titration sogar gänzlich unmöglich, wenn der Endpunkt der Titration durch die Nachbildung von Wasser stark verzögert oder überhaupt nicht erreicht wird. Siehe dazu auch 4.3.7. Eine andere Möglichkeit zur Wasserbestimmung ist die Messung per ^1H -NMR, diese für Lithium-bis(oxalato)borat erprobte Methode^[122] ist allerdings bei den ILs nicht anwendbar, da hier die Signale der IL-H-Atome stören. Ein weitere Alternative wäre eventuell der Einsatz spezieller alkoholfreier Karl Fischer-Reagenzien bei der coulometrischen Wasserbestimmung,^[123] diese Möglichkeit stand aber nicht zu Verfügung.

3.4 Dichtemessungen

Für die Dichtemessungen wurde ein Biegeschwinger (*Anton Paar DMA 60 / 602*) verwendet; die temperaturabhängige Dichte der ILs ist eine wichtige Größe für verschiedene Auswertungen.

Grundlagen^[124]

Die Dichtemessung nach dem Biegeschwingerprinzip ist prinzipiell hochgenau, die Dichte ρ kann auf vier bis fünf gültige Stellen ermittelt werden. Herzstück des Biegeschwingers ist ein U-förmiges Glasrohr, das an den Enden der beiden Schenkel fixiert ist. Der freie U-Bogen wird, ähnlich wie eine Stimmgabel, zum Schwingen bzw. Vibrieren angeregt. Je nach Gewicht des U-Rohrs, und damit in Abhängigkeit von der Dichte der darin befindlichen Flüssigkeit, stellt sich eine bestimmte Frequenz ein.

Die Messung erfolgt, indem vom Gerät über einen Bereich von z. B. jeweils 5000 Schwingungen gemittelt die Schwingungsperiode T_x des Oszillators, gefüllt mit der Probe X (Dichte ρ_x), bestimmt wird.

Nach Kalibrierungⁱ mit den Werten für die Dichte ρ_{H_2O} von Wasser^[125] (*Millipore*, entgast) und der Dichte ρ_{N_2} von reinem Stickstoff erlaubt dies die Bestimmung der Dichte anderer Substanzen. ρ_{N_2} wurde erhalten durch Lösen der Van-der-Waals-Gleichung (3.7) bei dem bei der Kalibrierung herrschenden Druck p und den gegebenen Temperaturen T)

$$\left(p + a \cdot \frac{\rho^2}{M^2} \right) \cdot \left(\frac{M}{\rho} - b \right) = R \cdot T \quad (3.7)$$

Für N_2 gilt:

$$a = 137,0 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b = 0,0387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M = 14,0067 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad [125]$$

Zur Kalibrierung wird die Gerätekonstante k bei jeder der später zur Messung eingesetzten Temperaturen ermittelt.

$$k = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}}{T_{H_2O}^2 - T_{N_2}^2} \quad (3.8)$$

ⁱ Die Kalibrierung wurde ursprünglich von Zistler^[45] durchgeführt. Überprüfungen mit H_2O ergaben auch nach über einem Jahr noch keine Abweichung, eine Neukalibrierung war daher nicht nötig.

k ist geringfügig temperaturabhängig, kann für weniger präzise Messungen aber als konstant angesehen werden.

Die Bestimmung der Dichte ρ_x einer Probe erfolgt dann nach Gl. (3.9) aus der Gerätekonzstante k , der Schwingungsdauer T_x der Probe und den bekannten Werten für Wasser, ρ_{H_2O} und T_{H_2O} , alles jeweils bei der gleichen Temperatur bestimmt:

$$\rho_x = k(T_x^2 - T_{H_2O}^2) + \rho_{H_2O} \quad (3.9)$$

Aus der Dichte ist mit der Molmasse das (mittlere) Molvolumen der Substanzen erhältlich und aus der Temperaturabhängigkeit der Dichte der thermische Ausdehnungskoeffizient, siehe dazu Kap. 5.1.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Messzelle wurde mit einem Thermostaten (*Lauda RK 8 KP*) auf $\pm 0,02$ °C thermostatisiert. Da die Temperatur, die über einen Thermofühler im Thermostatenmantel der Messzelle kontrolliert wurde, stets leicht schwankt, wurden für alle Messungen jeweils 20 Einzelmessungen von T für die Auswertung gemittelt.

Zur Messung wurde die Substanz (ca. 1,5 ml) mittels einer Spritze blasenfrei (!) in das U-förmige Glasrohr des Biegeschwingers gefüllt. Die Zugänge an beiden Enden wurden verschlossen, um Luftkontakt möglichst zu verhindern. Nach sukzessiver Messung aller Temperaturen (hier: 25, 30, 40, 50, 60 °C) wurde die Flüssigkeit wieder herausgesaugt, mit geeigneten Lösungsmitteln nachgespült und mit einem Luftstrom das U-Rohr getrocknet. Zur Kontrolle der Reinigung kann der Wert von T des leeren Rohres (Luft) vor und nach der Messung verglichen werden, er muss nahezu gleich sein.

Die nach Gl. (3.9) ermittelten temperaturabhängigen Dichten zeigen im Messbereich einen praktisch linearen Dichte-Temperatur-Zusammenhang. Sie wurden dennoch mit einer quadratischen Gleichung gefittet, um die Extrapolationsgenauigkeit zu verbessern. Dies ist notwendig, da die Dichten der ILs für verschiedene Auswertungen in einem größeren Temperaturbereich benötigt werden, als sie mit dem verwendeten Gerät ohne apparative Anpassungen messbar waren.

3.5 Differential Scanning Calorimetry

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC, Dynamische Differenzkalorimetrie) wurde in dieser Arbeit zur thermischen Analyse der synthetisierten Ionic Liquids eingesetzt.

Grundlagen^[126,127]

Das Grundprinzip eines DSC-Geräts ist die Messung des unterschiedlichen Verhaltens der zu untersuchenden Probe und einer Referenz beim kontrollierten gleichzeitigen Aufheizen oder Abkühlen.ⁱ Als Referenz kommt ein baugleicher, leerer Tiegel (seltener auch mit Inertsubstanz gefüllt) zum Einsatz, der im Vergleich zum Proben Tiegel möglichst gleiche Masse, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität besitzt. Die beiden Tiegel werden in einem Ofen gleichmäßig mit einer vorgegebenen Rate aufgeheizt bzw. abkühlt. Man unterscheidet zwei verschiedene Bauformen, das Scheibenmesssystem und das Zylindermesssystem:

Beim Scheibenmesssystem werden Proben- und Referenztiegel symmetrisch zur Mitte auf einer runden Scheibe platziert, die von außen beheizt oder gekühlt werden kann. Unterhalb der Tiegelaufnahmen befinden sich jeweils Temperaturfühler. Beim Zylindermesssystem werden die beiden zylindrischen Zellen in zwei getrennte, jeweils von Temperaturfühlern umgebene Aussparungen in einem Metallblock eingesetzt. Der massive Metallblock wird von außen beheizt oder gekühlt.

Bei beiden Bauformen wird die Differenz der Signale der Wärmefühler an der Probe bzw. Referenz gemessen. Solange in der Probe keine Phasenumwandlung stattfindet, ist die Differenz idealerweise null, im Realfall zumindest möglichst konstant, und man erhält nur die Basislinie.

Anders dagegen z. B. beim Schmelzen der Probe während des Aufheizvorgangs. Hier hinkt die Temperatur T_p des Probengefäßes während des Schmelzens hinter der Temperatur T_r der Referenz hinterher und man erhält ein Differenzsignal, das zu einem Peak in der Auftragung der Wärmeflussleistung P gegen die Temperatur T führt. Nachdem der Schmelzvorgang beendet ist, nähern sich T_p und T_r wieder an, bis schließlich wieder die Basislinie erreicht wird. Wenn sich während der

ⁱ Neben der hier beschriebenen Heat Flux DSC gibt es noch die Power Compensation DSC, bei der Probe und Referenz einzeln beheizt bzw. gekühlt werden, so dass sie ständig die gleiche Temperatur haben. Dabei werden die auftretenden Wärmemengen direkt gemessen. Diese Bauart kam hier nicht zum Einsatz.

Phasenumwandlung die Wärmekapazität ändert, verläuft die Basislinie nach dem Peak versetzt zu der Basislinie vorher. Ein Glasübergang zeigt sich dagegen allein durch eine Stufe in der Basislinie, ohne Peak.

Nach Temperatur- und Enthalpie-Kalibrierung des DSC-Geräts mit Referenzsubstanzen (z. B. Indium, Gallium, n-Dodecan) kann durch Integration von P die in die Probe geflossene Wärmemenge berechnet werden. Die Wärmemenge entspricht im P - T -Diagramm der Fläche unter dem Peak relativ zur extrapolierten Basislinie. Peaks, bei denen die Probe Energie aufnimmt (z. B. beim Schmelzen), werden als endotherm bezeichnet; wird Energie abgegeben, sind die Peaks exotherm.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Die DSC-Messungen wurden an einer *Mettler Toledo DSC 30* mit Flüssigstickstoff-Kühler durchgeführt.ⁱ Die verwendeten Alutiegel (*Mettler*, 40 μL , ohne Loch) wurden auf 1 μg genau gewogen (*Mettler Toledo AX26 Comparator*), dann zusammen mit dem Presswerkzeug in den Handschuhkasten eingeschleust, dort befüllt und verpresst (Probenmenge ca. 20 – 35 mg), ausgeschleust und erneut gewogen, und dann in der DSC vermessen.

Bei allen Proben wurden zwei Zyklen gemessen, mit je 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ Scanrate im Temperaturbereich von +80 $^{\circ}\text{C}$ bis –150 $^{\circ}\text{C}$, nach folgendem Ablauf:

Schritt	Prozedur
i	2 min Temperatur halten bei +25 $^{\circ}\text{C}$
ii	Abkühlen auf –150 $^{\circ}\text{C}$ mit 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
1	2 min Temperatur halten bei –150 $^{\circ}\text{C}$
2	Aufheizen auf +80 $^{\circ}\text{C}$ mit 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
3	2 min Temperatur halten bei +80 $^{\circ}\text{C}$
4	Abkühlen auf –150 $^{\circ}\text{C}$ mit 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
5	2 min Temperatur halten bei –150 $^{\circ}\text{C}$
6 – 10	Wiederholung der Schritte 1 – 5
iii	Aufheizen auf +25 $^{\circ}\text{C}$

Tab. 3-1: Messprogramm für DSC-Messungen.

ⁱ Mein Dank gilt Prof. A. Pfitzner, Institut für Anorganische Chemie, Uni Regensburg, für die Ermöglichung der Messungen an dem genannten Gerät und Frau Ulrike Schießl und Herrn Manuele Avola für die Durchführung und Auswertung der Messungen.

Da die Tiegel manchmal beim Verpressen nicht hermetisch dicht verschlossen wurden und dann die hygroskopischen Substanzen Wasser zogen, wurden die Tiegel nach der Messung nochmals gewogen und die Ergebnisse nur dann verwendet, wenn das Gewicht annähernd konstant geblieben war. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der zum Gerät gehörenden Software.

Die Phasenumwandlungs-Temperaturen werden durch Onset-Analyse der P - T -Messkurve bestimmt. Dazu wird die Basislinie vor der auftretenden Umwandlung durch eine angelegte Tangente in den Umwandlungsbereich extrapoliert und der Schnittpunkt mit einer zweiten, im Wendepunkt des Peaks oder der Stufe angelegten Tangente bestimmt. Die Methode zur Auswertung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, T_{fus} bzw. θ_{fus} und T_c bzw. θ_c , ist eindeutig und vergleichbar, sie wird in der Literatur auch nahezu einheitlich angewendet. Dagegen erfolgt die Bestimmung der Glasübergangstemperatur, T_g bzw. θ_g , in der Literatur uneinheitlich.^[127-129] Theoretisch besser begründet ist die Auswertung der Stufe beim Abkühlvorgang; experimentell leichter zugänglich, aber auch vom vorangegangenen Abkühlprozess abhängig, ist die Auswertung des Aufheiz-Scans. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, wie in der Literatur meist üblich, die Onset-Temperaturen angegeben, und zwar sowohl für den Abkühl-Scan, θ_g^\downarrow , wie auch für den Aufheiz-Scan, θ_g^\uparrow . In den im Anhang 7.2 befindlichen Abbildungen der Messungen mit deren Auswertung finden sich aber auch die Halbstufen-Temperatur und die Temperatur am Wendepunkt der Messkurve, die teilweise ebenfalls als Glasübergangstemperaturen angegeben werden.

Bei den Glasübergängen wurde die Stufenhöhe ΔP_g bestimmt, bei den Peaks durch Integration der zugehörige Energiefluss. Aus ΔP_g und der Scanrate β ist die Änderung der Wärmekapazität Δc_p^G beim Glasübergang über $\Delta c_p^G = \Delta P_g / \beta$ bestimmbar. Bei den Peaks wurde der gemessene Energiefluss mit der bekannten Probenmasse und der Molmasse der Substanz direkt von der Software in die molare Phasenumwandlungs-Enthalpie beim Kristallisieren (ΔH_c) bzw. Schmelzen (ΔH_{fus}) umgerechnet.

3.6 Thermogravimetrische Analyse

Mit der Thermogravimetrischen Analyse (TGA, Thermogravimetric Analysis) wurde die thermische Zersetzung der synthetisierten Ionic Liquids untersucht.

Grundlagen^[126]

Das Funktionsprinzip der TGA ist prinzipiell sehr einfach. Die Probe wird in einem Ofen mit Thermofühler mit einer bestimmten Heizrate erhitzt und ihr Gewicht m in Abhängigkeit von der Zeit t bzw. Temperatur T verfolgt. Dazu hängt bei dem hier verwendeten TGA-Gerät ein Platin-Tiegel über einem dünnen Draht an einer sehr empfindlichen Mikrowaage (Auflösung 0,01 μg) und wird in einem elektrischen Ofen erwärmt. Der Ofenraum mit der Probe wird normalerweise mit einem Inertgas gespült, so dass die thermische Zersetzung unter Luftausschluss bestimmt wird. Da flüchtige Zersetzungsprodukte dabei stets entfernt werden, herrscht kein Gleichgewicht vor. Genauso könnte auch die Zersetzung bzw. Reaktion mit anderen Gasen untersucht werden, z. B. auch die Verbrennung an Luft mit einem Gemisch aus 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff als Spülgas.

Über die prozentuale oder absolute Massenänderung beim Aufheizen der Probe kann die Zersetzungstemperatur durch Onset-Analyse bestimmt werden. Ebenso kann die relative Massenänderung während des Aufheizens (z. B. bei mehrstufigen Zersetzungsprozessen, sukzessiver Kristallwasserabgabe etc.) oder der Anteil an verbleibendem nichtflüchtigen Rückstand für die Auswertung interessant sein.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Die TGA-Messungen wurden an einer *Perkin Elmer TGA 7* durchgeführt.ⁱ Als Spülgas wurde Stickstoff (250 ml·min⁻¹) verwendet. Der Spülgasstrom war zwar deutlich höher als normalerweise üblich, konnte aber aus apparativen Gründen nicht weiter reduziert werden.

Der bei 30 °C im Ofenraum an der Waage hängende Tiegel wurde tariert, möglichst zügig mit 1 – 2 Tropfen Substanz (10 – 15 mg) befüllt und dann sofort wieder mit N₂ gespült, um die beim Befüllen in den Ofen gelangte Luft zu entfernen. Nach Temperieren auf 30 °C und Erreichen eines konstanten Wäageergebnisses wurde die Messung gestartet. Die Heizrate β betrug dabei stets 10 K·min⁻¹, die Messungen erfolgten im Bereich von 30 – 600 °C und 0 – 100 Massenprozent.

ⁱ Mein besonderer Dank gilt Dr. Rainer Müller für die Ermöglichung der TGA-Messungen an dem Gerät.

Vor Verwendung der Apparatur wurde diese nach Hersteller-Empfehlung kalibriert, die Kalibrierung wurde außerdem regelmäßig überprüft. Die Kalibrierung der Waage erfolgte über ein 100 mg-Referenzgewicht. Zur Temperaturkalibrierung wurde ein Standard-Messlauf mit erweitertem Temperaturbereich ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $30 - 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) mit vier verschiedenen magnetischen Reinmetallen bzw. Legierungen mit bekannten Curietemperaturen im TGA-Tiegel unter Einwirkung eines äußeren Magnetfelds durchgeführt (Alumel: $163 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Nickel: $354 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Perkalloy: $596 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Eisen: $770 \text{ }^{\circ}\text{C}$).^[125,130] Beim Erreichen der einzelnen Curietemperaturen tritt jeweils eine scheinbare Massenänderung auf, da die (nach unten gerichtete) magnetische Kraft auf die jeweiligen Proben wegfällt.

Das erhaltene Thermogramm wurde analog zu den späteren Messungen ausgewertet (Onset-Analyse) und dann über die Software die Korrekturen zwischen Soll und Ist ermittelt. Als fünfter Kalibrierpunkt wurde außerdem noch die im Ofen gemessene Raumtemperatur bei abgeschalteter Heizung verwendet. Die Prozedur wurde so oft mit frischen Referenzmaterialienⁱ wiederholt, bis eine Genauigkeit von ca. $1 - 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für alle Kalibrierpunkte erreicht war. Dies entspricht der für die späteren Messungen erreichbaren Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit.

Die Zersetzungstemperatur wird durch Onset-Analyse der $m - T$ -Messkurve bestimmt. Dazu wird die Basislinie vor der Zersetzung durch eine angelegte Tangente in den Zersetzungsbereich extrapoliert und der Schnittpunkt mit einer zweiten, im Wendepunkt des $m - T$ -Graphen (d. h. an dessen steilster Stelle) angelegten Tangente bestimmt.

ⁱ Es hat sich gezeigt, dass die Referenzmaterialien zwar prinzipiell wiederverwendet werden können, allerdings nicht mehrmals unmittelbar nacheinander, sondern erst nach längerer Ruhezeit.

3.7 Produktverteilung und Langzeitstabilität

Grundlagen

Brownstein und Latremouille^[114,115] haben gezeigt, dass sich bei $[\text{BF}_3\text{X}]$ -Anionen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Spezies einstellen, abhängig von der Gruppe X. Als Kationen kamen hierbei Tetramethylammonium ($[\text{TMA}]^+$) und Tetrabutylammonium ($[\text{TBA}]^+$) zum Einsatz. Die Synthese erfolgte aus $[\text{TMA}]\text{X}$ bzw. $[\text{TBA}]\text{X}$ und BF_3 -Etherat, die Produkte hatten also eine andere Stöchiometrie als die hier untersuchten Anionen.

Für eine rein statistische Verteilung zweier Liganden X und Y mit den Molenbrüchen x und y ($x + y = 1$) auf ein vierbindiges Zentralatom M ergäben sich allgemein folgende relativen Anteile der fünf resultierenden Produkt-Spezies:^[131]

$\text{MX}_n\text{Y}_{4-n}$	MX_4	MX_3Y	MX_2Y_2	MXY_3	MY_4
Anteil allg.	x^4	$4 \cdot x^3 \cdot y$	$6 \cdot x^2 \cdot y^2$	$4 \cdot x \cdot y^3$	y^4
$x = y = 0,5$	0,0625	0,25	0,375	0,25	0,0625

Tab. 3-2: Statistische Verteilung der $\text{MX}_n\text{Y}_{4-n}$ -Spezies bei gleichwertigen Liganden X und Y.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $[\text{BF}_2\text{X}_2]$ -Anionen haben alle $x = y = 0,5$ und hätten damit bei rein statistischer Liganden-Verteilung die in Tab. 3-2 aufgeführte Zusammensetzung. Abweichungen davon zeigen daher an, dass die einzelnen Spezies energetisch nicht gleichwertig sind. Dies ist im Grunde vergleichbar mit den Hydrolyseprodukt-Gleichgewichten, siehe Kap. 3.8 und die dort zitierte Literatur.

Für die synthetisierten Fluoroborat-Salze wurde daher die Zeitabhängigkeit der Produktverteilung der Anionen und damit die thermische Langzeitstabilität untersucht.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Von den neu synthetisierten gemischten Fluoroborat-Salzen wurden möglichst bald nach der Herstellung jeweils zwei Rückstellproben genommen. Eine davon wurde bei Raumtemperatur im Handschuhkasten gelagert, die zweite in einem kleinen Schlenkkolben verschlossen in einem Trockenschrank bei 60 °C. Zu mehreren Zeitpunkten im Laufe von vier bis neun Monaten wurde dann der relative Anteil der verschiedenen Anionenspezies durch ^{11}B -NMR-Messungen (Integration) bestimmt. Als Lösungsmittel kam für alle org. Salze AN-d_3 zum Einsatz, für die Li-Salze wurde DMSO-d_6 verwendet.

3.8 Hydrolyseverhalten

Das Hydrolyse-Verhalten der neuen Fluoroborat-Anionen (4.3) wurde durch Verfolgung der zeitlichen Leitfähigkeitsänderung wässriger Lösungen untersucht. Zusätzlich wurden zeitabhängige NMR-Messungen durchgeführt, um Art und Anteil der bei der Hydrolyse entstehenden Produkte zu bestimmen.

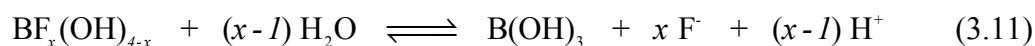
Grundlagen

Die Hydrolyse der Borat-Anionen erfolgt wahrscheinlich über einen mehrstufigen Reaktionsprozess. Wie vorangegangene Untersuchungen gezeigt haben, ist Tetrafluoroborat deutlich hydrolysestabiler als beispielsweise Difluoro-mono(oxalato)borat oder Bis(oxalato)borat.^[132]

Untersuchungen zum Verhalten von Tetrafluoroborat in Wasser dokumentieren das Vorliegen komplizierter dynamischer Gleichgewichte verschiedener Borat-Spezies, in Abhängigkeit von pH-Wert und Fluorid-Ionen-Konzentration.^[133-137] So konnten in neutralem bis alkalischem Milieu Gleichgewichte zwischen verschiedenen Polyboraten^[138-140] und Polyfluoroboraten^[138] nachgewiesen werden, beispielsweise gemäß Gleichung (3.10).



In sauren Lösungen treten dagegen keine Polyborate bzw. Polyfluoroborate auf, stattdessen können je nach den gegebenen Bedingungen Gleichgewichte mit den Spezies $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{OH}_2)]^-$ und $[\text{BF}(\text{OH})_3]^-$ auftreten, z. B. nach der allgemeinen Gleichung (3.11).



Der erste Schritt bei der Hydrolyse von $[\text{BF}_4]^-$, die Bildung von $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, ist dabei relativ langsam, die folgenden Gleichgewichte zwischen den übrigen Spezies stellen sich dagegen deutlich rascher ein.^[136]

Die Einführung von Alkoholat-Liganden RO^- bei gemischten Fluoroboraten $[\text{BF}_{4-n}(\text{OR})_n]^-$ führt zu einer Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit. Ursache dafür ist offensichtlich die Schwächung der B-F-Bindung durch Elektronendonoren (vgl. Basizität

Alkoholat vs. Fluorid: $pK_{s_{ROH}} = 15,1$, $pK_{s_{HF}} = 3,2$, dadurch wird die Abspaltung von Fluorid als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Hydrolyse erleichtert.^[141]

(Lewis-)Säuren sind dagegen entsprechend umso schwächer an das Bor gebunden, je stärker sauer sie sind, da dies die Bindung zum ebenfalls eine Lewis-Säure darstellenden $BF_{(4-n)}$ -Fragment benachteiligt. Es ist daher zu erwarten, dass in diesen Fällen die Säure-Abspaltung der dominierende Prozess der Zersetzung der gemischten Fluoroborate in Wasser ist und die Hydrolysegeschwindigkeit bestimmt. Am Beispiel des Difluoromono(oxalato)borats sei der Ablauf der Hydrolyse-Reaktion demonstriert:

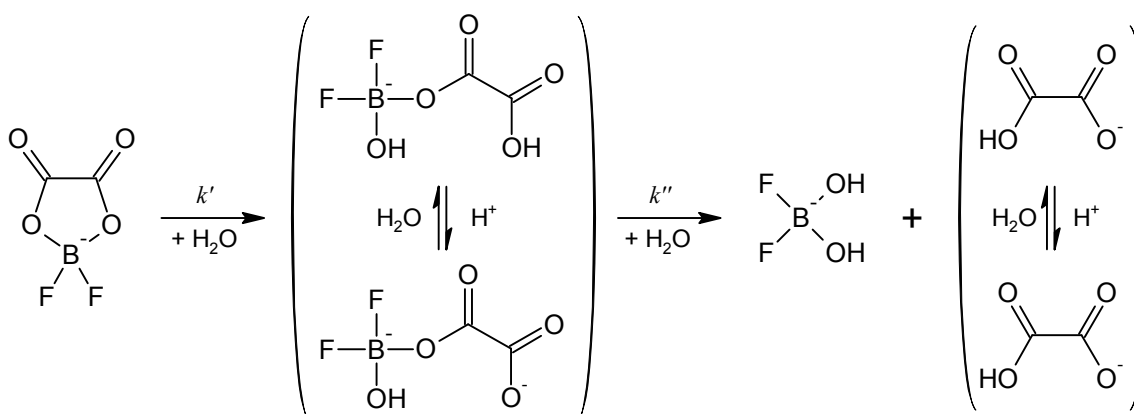


Abb. 3-2: Erste Schritte der Difluoromono(oxalato)borat-Hydrolyse.

Durch den großen Wasserüberschuss ist davon auszugehen, dass die Oxalatgruppe (nahezu) vollständig vom Borat abgespalten wird. In der Folge spielen dann die oben genannten Gleichgewichte eine Rolle, die von den Absolutkonzentrationen der Borat-Spezies, der Fluorid-Konzentration und dem pH-Wert (variabel, da Hydrolyse in reinem Wasser, d. h. ungepuffert erfolgt) beeinflusst werden, vgl. Abb. 3-3. Das primär naheliegendste Hydrolyse-Produkt, $[BF_2(OH)_2]^-$, dürfte dabei nur intermediär bzw. in kleinen Konzentrationen im Produktgleichgewicht vorliegen.

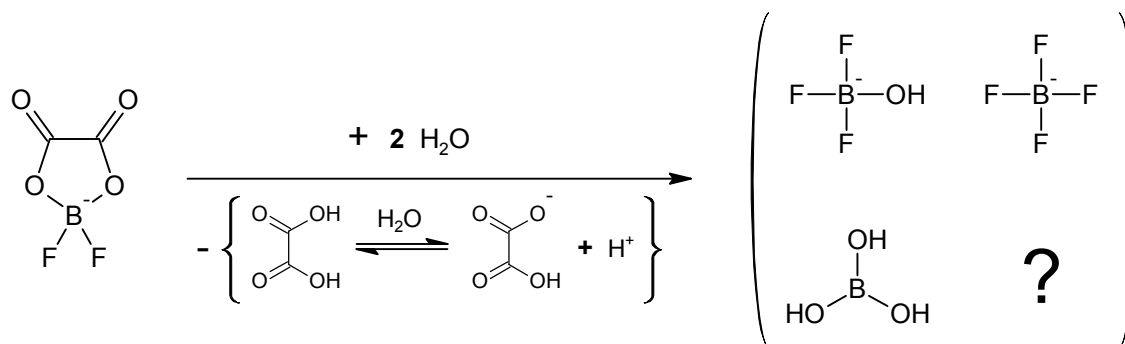


Abb. 3-3: Hydrolyse von Difluoromono(oxalato)borat.

Wird bei der in Abb. 3-2 dargestellten Reaktion Wasser in großem Überschuss eingesetzt, kann die Hydrolyse in guter Näherung als Reaktion pseudo-erster Ordnung angesehen werden. Bei der Verfolgung der Reaktion durch Leitfähigkeitsmessung spielen die freiwerdenden Protonen die Schlüsselrolle, da sie im Vergleich zu allen übrigen einfach geladenen Ionen in Wasser eine deutlich höhere Einzelionenleitfähigkeit aufweisen und damit die Gesamtleitfähigkeit der Lösung maßgeblich bestimmen.^[116]

Für die übrigen untersuchten Anionen, Difluoro-mono(malonato)borat, Difluoro-bis(acetato)borat und Difluoro-bis(trifluoracetato)borat ist zu erwarten, dass die Hydrolyse mechanistisch analog verläuft. Aufgrund der unterschiedlichen pks-Werte der Säuren sind diese in der wässrigen Lösung unterschiedlich stark dissoziiert, was zu unterschiedlich starken Leitfähigkeitsanstiegen führt. Für die Auswertung ist dies jedoch unerheblich, wie weiter unten gezeigt wird.

Säure	pks-Wert ^[142]
Oxalsäure	pks ₁ = 1,23; pks ₂ = 4,19
Malonsäure	pks ₁ = 2,83; pks ₂ = 5,69
Essigsäure	pks = 4,76
Trifluoressigsäure	pks = 0,23

Tab. 3-3: pks-Werte der den gemischten Fluoroborat-Anionen zugrunde liegenden Säuren

Durchführung und Auswertung der Leitfähigkeits-Messungen

Zur Messung der Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen wurde der in Ref. ^[16,143,144] beschriebene, computergesteuerte Aufbau eingesetzt:

Die mit einem Thermostatenmantel ausgestatte Leitfähigkeitszelle wurde mit einem Thermostaten (*Haake FS*) auf $25,0 \pm 0,1$ °C temperiert. Die Zelle mit Pt-Ringelektroden hatte eine Zellkonstante B von ca. 43 cm^{-1} und ein Füllvolumen von 55 – 60 ml; die Lösungen in der Zelle wurden zur besseren Thermostatisierung und gleichmäßigen Durchmischung mit einem Magnetrührer konstant gerührt. Zur automatisierten Leitfähigkeitsmessung wurde die Zelle an ein *WTW Conductometer LF 597-S* angeschlossen. Mit der zugehörigen Software *WTW MultiLab pilot V4.2* wurde das Konduktometer angesteuert und die Leitfähigkeitsmesswerte aufgenommen. Die Software erlaubt das Abspeichern von bis zu etwa 3400 Messpunkten; der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten wurde so angepasst, dass damit der gewünschte Messzeitraum abgedeckt werden konnte.

Die Konzentration der Anionen betrug in alle Fällen $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dazu wurden die in Tab. 3-5 aufgeführten Substanz-Mengen, gelöst in 55 ml Wasser, eingesetzt. Die jeweiligen Messdauern für die verschiedenen ILs wurden durch Testversuche ermittelt und sind in Tab. 3-4 aufgeführt.

Anion der ILs	Messdauer	Zeitabstand zwischen den Messpunkten
$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$	ca. 24 h	30 s
$[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$	ca. 10 d	240 s
$[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$	ca. 2 h	2 s
$[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$	ca. 3 h	3 s

Tab. 3-4: Übersicht über die Zeitparameter der Hydrolysemessungen.

Die Leitfähigkeitszelle wurde zu Beginn zunächst für einige Minuten mit Stickstoff gespült, dann jeweils mit 55 ml Wasser (*Millipore*, entgast) befüllt, auf 25 °C thermostatisiert und schließlich die Leitfähigkeitsmessung gestartet. Dann wurde mit einer Pipette etwas Wasser aus der Zelle entnommen und darin rasch die schon vorbereitete Menge (siehe Tab. 3-5) an Substanz gelöst. Die Lösung wurde dann möglichst schnell zurück in die Zelle gegeben und der Zellinhalt kurz kräftig durchmischt, um möglichst rasch eine homogene Lösung zu erzielen. Die weitere Messung selbst erfolgt dann bei stets konstantem Rühren. Die Temperatur in der Zelle wurde mit einem Präzisions-NTC-Thermometer^[145,146] während der Messzeit mitprotokolliert, die Temperatur-Schwankung betrug maximal $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -ILs musste etwas anders verfahren werden, da diese ILs nicht mit Wasser mischbar waren. Deshalb wurden sie bereits beim Abwiegen im Handschuhkasten mit ca. 1 ml AN verdünnt und dann diese Lösungen kräftig in die gerührte Zelle eingespritzt, so dass die ILs zumindest anfangs als fein verteilte Tröpfchen im Wasser vorlagen. Erst durch die Hydrolysereaktion lösten sich diese ILs in Wasser.

Ionic Liquid	<i>m</i> / mg	Ionic Liquid	<i>m</i> / mg
[EMIM][BF ₂ Ox]	136	[EMIM][BF ₂ Ma]	144
[BMIM][BF ₂ Ox]	152	[BMIM][BF ₂ Ma]	160
[TEA][BF ₂ Ox]	147	[TEA][BF ₂ Ma]	155
Li[BF ₂ Ox]	79	Li[BF ₂ Ma]	87
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	153	[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	212
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	168	[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	228
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	163	[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	223

Tab. 3-5: Einwaagen der ILs zur Hydrolysemessung; ergeben mit 55 ml Wasser $c_{IL} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Die erhaltenen Leitfähigkeits-Daten wurden auf zwei verschiedene Weisen ausgewertet, „klassisch“ nach pseudo-erster Ordnung sowie nach dem Guggenheim-Verfahren. Da die Kationen der Salze nicht an den Reaktionen teilnehmen, wird im Folgenden stets nur das Anion X und seine Hydrolyse betrachtet.

Auswertung als Reaktion pseudo-erster Ordnung

Das differentielle Zeitgesetz für die Zersetzung des Anions X nach lautet:

$$\frac{dc_x}{dt} = -k' \cdot c_{H_2O} \cdot c_x \approx -k \cdot c_x \quad (3.12)$$

Nach Integration erhält man mit $c_x(t=0) = c_x^0$ das integrale Zeitgesetz:

$$c_x = c_x^0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.13)$$

$$\ln\left(\frac{c_x}{c_x^0}\right) = -k \cdot t \quad (3.14)$$

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ für die Zersetzung ergibt sich mit $c_x = 0,5 \cdot c_x^0$ zu:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.15)$$

Für die Leitfähigkeit der Lösung gilt (B = Zellkonstante):

$$G = \frac{\kappa}{B} = \frac{1}{B} \cdot \sum_i c_i \cdot \lambda_i \quad (3.16)$$

Da nicht bekannt ist, wie viele Protonen pro hydrolysiertem Anion im Mittel freigesetzt werden, wird allgemein angesetzt: $c_{H^+} = z \cdot \Delta c_x = z \cdot (c_x^0 - c_x)$. Alle anderen Hydrolyse-Produkte werden nicht weiter berücksichtigt, da ihre Einzelionenleitfähigkeit deutlich geringer ist als die des Protons und deren Beitrag daher vernachlässigbar ist.

Folgende Ausdrücke ergeben sich daraus für die Leitfähigkeit zu Beginn der Hydrolyse ($G_0 = G(t=0)$), während der Reaktion ($G = G(t)$) sowie nach beendeter Reaktion ($G_\infty = G(t \rightarrow \infty)$).

$$G_0 = \frac{1}{B} \cdot c_x^0 \cdot \lambda_x \quad (3.17)$$

$$G_\infty = \frac{1}{B} \cdot c_{H^+}^\infty \cdot \lambda_{H^+} = \frac{1}{B} \cdot z \cdot c_x^0 \cdot \lambda_{H^+} \quad (3.18)$$

$$G = \frac{1}{B} \cdot (c_x \cdot \lambda_x + c_{H^+} \cdot \lambda_{H^+}) = \frac{1}{B} \cdot (c_x \cdot \lambda_x + z \cdot (c_x^0 - c_x) \cdot \lambda_{H^+}) \quad (3.19)$$

Bildet man die Terme $G_\infty - G$ und $G_\infty - G_0$, so erhält man nach Umformung:

$$c_x = B \cdot \frac{G_\infty - G}{z \cdot \lambda_{H^+} - \lambda_x} \quad (3.20)$$

$$c_x^0 = B \cdot \frac{G_\infty - G_0}{z \cdot \lambda_{H^+} - \lambda_x} \quad (3.21)$$

Gleichungen (3.20) und (3.21) eingesetzt in (3.14) ergeben die Auswertgleichung (3.22), nach der die Messdaten aufgetragen werden, um durch linearen Fit aus den Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten k der Hydrolyse zu bestimmen:

$$\ln \left(\frac{G_\infty - G}{G_\infty - G_0} \right) = -k \cdot t \quad (3.22)$$

Es zeigt sich damit, dass es nicht nötig ist, die Zellkonstante B sowie die Zahl z der bei der Hydrolysereaktion freigesetzten Protonen zu kennen, da sich diese bei der Herleitung der Auswertgleichung wieder kürzen lassen. G_0 als konstanter Term hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Bestimmung von k . Wichtig ist dagegen, die Reaktion bis zum Vollumsatz zu verfolgen, da G_∞ bekannt sein muss.

Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren

Das obige „normale“ Auswerteverfahren hat den Nachteil, dass die Reaktion bis zum Vollumsatz verfolgt werden muss, um G_∞ zu erhalten. Bei langsam ablaufenden Reaktionen ist dies problematisch. Stattdessen bietet sich ein alternatives Auswerteverfahren, das Guggenheim-Verfahren an.^[147,148]

Voraussetzung für das Guggenheim-Verfahren ist das Vorliegen von Messdaten mit zeitlich äquidistanten Messpunkten. Dies ist hier bei den Leitfähigkeitmessungen gegeben. Man vergleicht nun für ein Zeitintervall t_i eine Reihe von Messwerten jeweils mit den um einen konstanten Zeitunterschied Δt später versetzten Messwerten im Zeitintervall $t_i^* = t_i + \Delta t$. Dabei sollte Δt möglichst länger als die Halbwertszeit der Reaktion sein.

Aus den integralen Zeitgesetzen für beide Fälle erhält man nach Umformung:

$$G_i = G_\infty - (G_\infty - G_0) \cdot \exp(-k \cdot t_i) \quad (3.23)$$

$$G_i^* = G_\infty - (G_\infty - G_0) \cdot \exp(-k \cdot t_i) \cdot \exp(-k \cdot \Delta t) \quad (3.24)$$

Bildet man daraus die Differenz $G_i^* - G_i$, so ergibt sich nach logarithmieren:

$$\ln(G_i^* - G_i) = \ln\{(G_\infty - G_0) \cdot (1 - \exp(-k \cdot \Delta t))\} - k \cdot t_i \quad (3.25)$$

Der \ln -Term auf der rechten Seite von (3.25) ist konstant, da er nur konstante Werte beinhaltet. Aus der Auftragung $\ln(G_i^* - G_i)$ gegen t_i ist somit aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante k bestimmbar, auch ohne Kenntnis von G_∞ oder G_0 .

Durchführung und Auswertung der NMR-Messungen

Die Hydrolyse wurde mittels ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Messungen exemplarisch bei den [EMIM]-Salzen verfolgt. Dazu wurden [EMIM][BF₂Ox] (46 mg), [EMIM][BF₂Ma] (49 mg) und [EMIM][BF₂(Ac)₂] (52 mg) in jeweils 0,75 ml H₂O/D₂O (1:1) gelöst und zu verschiedenen Zeiten nach Wasserzugabe NMR-Spektren gemessen. Die IL-Konzentration der NMR-Proben betrug 0,25 mol·L⁻¹ und war damit größer als bei den Leitfähigkeitsmessungen. Die höhere Konzentration war notwendig, um trotz relativ kurzer Messzeit ein noch akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Von [EMIM][BF₂(TFA)₂] konnten dagegen aufgrund der Unmischbarkeit mit Wasser keine sinnvollen Spektren während der Hydrolyse gewonnen werden.

Die NMR-Messungen von [EMIM][BF₂Ox] und [EMIM][BF₂(Ac)₂] fanden in einem Zeitraum von 24 h bzw. 3 h statt, die Temperatur betrug dabei 27 °C (300 K). Die [EMIM][BF₂Ma]-Probe wurde bei RT gelagert (im Mittel etwa 22 °C) und über einen Zeitraum von vier Wochen anfangs im Tagesrhythmus, später alle paar Tage gemessen.

Die Auswertung der ¹¹B-NMR-Spektren durch Integration der Signale ergibt wie bei den Stabilitätsmessungen (Kap. 3.7) relative Anteile der einzelnen Spezies. Aus der Steigung der Geraden in logarithmischer Auftragung gemäß (3.14) kann dann für Reaktionen (pseudo-) erster Ordnung direkt die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden.

3.9 Viskositätsmessungen

Grundlagen^[149-151]

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist das Maß für deren Zähigkeit; je höher die Viskosität, umso zäher verhält sich diese. Wirkt eine äußere Kraft auf eine Flüssigkeit, so verformt sich diese dadurch, weil die Moleküle in der Flüssigkeit im Gegensatz zum Festkörper frei beweglich sind. Je größer die Moleküle und je stärker die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, umso viskoser verhält sie sich. Wird eine Flüssigkeit durch eine äußere Kraft einer Scherung unterzogen, so führt dies zu einer Gegenkraft aufgrund der inneren Reibung. Bei leicht fließenden Fluiden ist diese geringer als bei zähflüssigen. Im einfachsten Fall, den sog. Newtonschen Flüssigkeiten, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherspannung σ und der Deformationsgeschwindigkeit bzw. Scherrate $\dot{\gamma}$, der Proportionalitätsfaktor η ist die dynamische Viskosität der Flüssigkeit, und es gilt:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.26)$$

Newtonsche Flüssigkeiten weisen keine Struktur auf, die sich im Zuge der Scherung ändern könnte. Beispiele dafür sind Wasser, die meisten org. Lösungsmittel und Lösungen von Salzen oder niedrigmolekularen Substanzen darin. Auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ionischen Flüssigkeiten gehören dazu; bisher wurde bei nicht flüssigkristallinen ILs noch in keinem Fall nicht-Newtonsches Verhalten beobachtet.^[49]

Bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten wie z. B. Polymerlösungen und -schmelzen, Gelen, Flüssigkristallen und Suspensionen ist der Zusammenhang zwischen Scherspannung und Scherrate und damit die Viskosität dagegen nicht mehr linear, da sich die vorherrschende Struktur des Fluids aufgrund der Scherung ändern kann. Dadurch kann die Scherspannung mit zunehmender Scherrate entweder immer schwächer (strukturviskoses Verhalten, typisch für Polymerlösungen und -schmelzen, Flüssigkristalle, Suspensionen mit länglichen Partikeln) oder auch immer stärker (dilatantes Verhalten, bei Suspensionen mit runden Partikeln) zunehmen, die Viskosität ist also zeit- und scherratenabhängig. Flüssigkeiten mit zeitabhängiger Viskosität zeigen zudem meist merkliches Hystereseverhalten bei Änderung der Scherung.

Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten lassen sich nur mit Rheometern untersuchen, die definierte Scherraten vorgeben und die dann resultierende Scherspannung messen können.

Die Messungen damit sind allerdings meist nicht sehr genau. Kapillarviskosimeter liefern deutlich genauere Ergebnisse (Reproduzierbarkeit besser als 1 %), sind allerdings nur für Newtonsche Flüssigkeiten einsetzbar. Hierbei wird die Zeit gemessen, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge benötigt, um durch eine Kapillare zu fließen.

Bei laminarer Strömung ist an der Kapillarenwand die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit gleich null und in der Mitte am höchsten. Insgesamt bildet sich ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil aus, die Flüssigkeit wird beim Fließen geschert. Die Viskosität η der Flüssigkeit bestimmt neben den äußeren Randbedingungen, wie schnell die Flüssigkeit durch das Rohr strömt. Für laminare Strömungen bei nicht-kompressiblen Flüssigkeiten ergibt sich die Navier-Stokes-Gleichung, aus der die Hagen-Poiseuille-Gleichung hergeleitet werden kann.^[152] Die so hergeleitete Gleichung gilt für unendlich lange Kapillaren. Eine stark vereinfachte Herleitung einer Arbeitsgleichung erfolgt aus dem Kräftegleichgewicht zwischen treibender Kraft $F_p = \Delta p \cdot A$ (Δp : Druckdifferenz) und Newtonscher Reibungskraft $F_r = -\eta \cdot A \cdot dv/dr$ (dv/dr : Geschwindigkeitsgradient).^[153] Damit lässt sich für den Fluss einer Flüssigkeitssäule der Länge l in einem Rohr mit Radius r folgender Zusammenhang, das Hagen-Poiseuille-Gesetz, herleiten:

$$\Delta p = \frac{8 \cdot \eta \cdot l}{\pi \cdot r^4} \cdot \dot{V} \quad (3.27)$$

$\dot{V} = V/t$ ist der Volumenstrom, d. h. das Flüssigkeits-Volumen V , das in der Zeit t durch den Rohrquerschnitt A fließt. Fließt die Flüssigkeit in einer senkrechten stehenden Kapillare unter ihrem eigenen Gewicht, so ist die Druckdifferenz für die Flüssigkeitssäule der Höhe h und Dichte ρ : $\Delta p = \rho \cdot g \cdot h$ (g : Schwerebeschleunigung), und man erhält damit aus (3.27) nach Umformen für die kinematische Viskosität $\nu = \eta/\rho$:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi \cdot g \cdot h \cdot r^4}{8 \cdot V \cdot l} \cdot t \quad (3.28)$$

Da der Kapillarradius nur sehr schwer hinreichend genau bestimmbar ist, wird besser die Durchflusszeit für ein stets gleiches Flüssigkeitsvolumen betrachtet und alle Werte bis auf die Laufzeit t in die Kapillarkonstante K zusammengefasst:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = K \cdot t \quad (3.29)$$

Die Herleitung gilt nur für den Idealfall der laminaren Strömung einer unendlich langen Flüssigkeitssäule. Am trompetenförmigⁱ aufgeweiteten Kapillaren-Ende kommt es dagegen durch das sich ändernde Strömungsprofil zu einem effektiven Druckverlust und bei Eintritt in die Kapillare zu einer zusätzlichen Reibung. Dadurch ist die gemessene Laufzeit größer als die nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz zu erwartende. Eine einfache Lösung für dieses Problem ist die Subtraktion von Korrekturzeiten von der gemessenen Laufzeit, abhängig von Kapillargeometrie und Laufzeit, die auf Arbeiten von Hagenbach^[154] (Druckverlust bei Austritt aus der Kapillare) und Couette^[155] (zusätzliche Reibung beim Kapillaren-Eintritt) beruht und zur Arbeitsgleichung (3.30) führt.

$$\nu = K \cdot (t - t_{HC}) \quad (3.30)$$

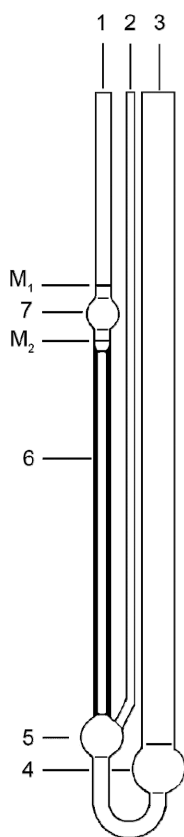


Abb. 3-4:
Mikro-Ubbelohde-
Viskosimeter, nach ^[160].
Erläuterung s. Text.

Für Details siehe die zitierte Literatur^[156-159]. Die Hagenbach-Couette-Korrektur-Zeiten t_{HC} können rechnerisch abgeschätzt werden bzw. sind direkt vom Hersteller für die jeweilige Kapillare und verschiedene Laufzeiten t tabelliert.^[160] Bei der hier verwendeten Kapillare ist t_{HC} , bezogen auf die Laufzeiten t im Messbereich, allerdings vernachlässigbar klein, so dass die Auswertung nach Gl. (3.29) erfolgen kann.

Messanlage und Kalibrierung

Die kinematische Viskosität der ILs wurde temperaturabhängig mit einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Da für ein herkömmliches Standard-Ubbelohde-Viskosimeter nicht genügend Substanz zur Verfügung stand, wurde dafür stattdessen ein Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter angeschafft und verwendet (siehe Abb. 3-4, Probenvolumen ca. 3 – 4 ml, 1: Kapillarrohr, 2: Belüftungsrohr, 3: Befüllrohr, 4: Vorratskugel, 5: Auslaufkugel, 6: Kapillare, 8: Messgefäß, M₁/M₂: obere und untere Messmarke). Für die Messungen wurde ein automatisches Viskositätsmessgerät (*Schott*, Typ *AVS/G*) in Verbindung mit einem modifizierten Messstativ

ⁱ Zur Vermeidung von Oberflächenspannungseffekten.

AVS/S verwendet, in das die Kapillare eingesetzt wurden. Die eingesetzte Apparatur ist in Ref. ^[161] ausführlich beschrieben. Die komplette Anlage wird im Betrieb mit Stickstoff gespült, so dass kein Luftzutritt zu den hygroskopischen ILs erfolgt. Das Stativ mit der Kapillare ist vollständig in ein geschlossenes und isoliertes Thermostatengefäß eingetaucht, das über eine Umwälzpumpe an die eigentliche Thermostatenanlage (siehe dazu Kap. 3.10, als Kryostat kam bei der verwendeten, nahezu baugleichen Anlage allerdings ein *Huber Unistat 390w* zum Einsatz) angeschlossen ist. Die Temperatur ließ sich damit auf etwa ± 3 mK konstant einstellen, sie wurde mit einem Präzisionsthermometer (*ASL F250 MKII*) gemessen. Die senkrechte Ausrichtung der Kapillare wurde direkt im Thermostatengefäß durch Ausrichtung an ein Fadenlot sichergestellt. Die Kapillare wurde dazu aus zwei Richtungen (ca. 90° Abstand) jeweils mit dem Faden des Lots unter Verwendung eines Kathetometers in Deckung gebracht. Dessen Fernrohr erleichterte die Betrachtung aus ca. 3 m Abstand; was nötig war, um Verwackeln und Parallaxenfehler zu vermeiden. Die Ausrichtung des senkrechten Standes der Kapillare erfolgt damit schätzungsweise auf ca. $0,5^\circ$ genau.

Die vom empfohlenen Messbereich ($\nu = 4 - 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) her am besten geeignete Kapillare (*Typ: 537 20 / II*) wurden von *Schott Instruments* bereits kalibriert bezogen, die Kalibrierung wurde mit einem Kalibrieröl (Newtonschen Normalprobe der Viskosität, Typ 50 BW, *ZMK-Analytik, Bitterfeld*) überprüft bzw. damit neu kalibriert.

Zur Kalibrierung wurde die Laufzeit t des Normalöls in der Kapillare vor (I) und nach (II) den eigentlichen Messungen bei den vier bzw. fünf Temperaturen gemessen, für welche die Viskositätsdaten ν zertifiziert wurden.^[162] Die Werte sind bezogen auf die kinematische Viskosität von Wasser bei 20°C , $\nu_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}} = 1,0034 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\frac{\Delta\nu/\nu}{\Delta\theta} / \text{K}^{-1}$
20,00	54,37	66,30	0,8201	$4,9 \cdot 10^{-2}$
23,00	47,17	57,65	0,8182	$4,7 \cdot 10^{-2}$
25,00	43,05	52,70	0,8169	$4,5 \cdot 10^{-2}$
30,00	34,57	42,48	0,8137	$4,2 \cdot 10^{-2}$
40,00	23,18	28,71	0,8074	$3,7 \cdot 10^{-2}$
100,00	4,514	5,865	0,7697	$2,0 \cdot 10^{-2}$

Tab. 3-6: Daten des eingesetzten Newtonschen Normalöls 50 BW.^[162]

Die relative Unsicherheit der Kalibrierwerte ist mit 0,32 % angegeben. Alle Viskositäts-Eichungen gehen im Grunde auf die Arbeiten von Swindells, Coe und Godfrey zurück, die 1952 die Viskosität des Wassers bei 20 °C bestimmten zu $\nu_{H_2O}^{20^\circ C} = 1,0020 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [163]

In ISO/TR 3666-1998 ist seit 1998 $\nu_{H_2O}^{20^\circ C} = 1,0034 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ als international vereinbarter Viskositätswert für Wasser bei 20 °C festgelegt worden.^[164]

Es sollte hier betont werden, dass dieser verwendete Eichwert bereits eine Unsicherheit von 0,2 % aufweist. Alle anderen Werte leiten sich davon ab, so dass sich für absolute Werte von Viskositäten eine Unsicherheit von 0,4 – 0,5 % abschätzen lässt. In diesem Fehler sind dann auch die stets schwer abschätzbaren systematischen Fehler wegen der fehlenden Auftriebskorrektur, der Oberflächenspannungseffekte und der Effekte auf Grund der unterschiedlichen Benetzbarkeit enthalten. Für die Absolutgenauigkeit des Eichöls wie auch der durchgeführten Viskositäts-Messungen der ILs ist daher eher ein Wert von bestenfalls 0,5 % anzunehmen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Punkte der Kalibrier-Messreihen war dagegen besser als $\pm 0,02 \%$ bei einer Temperaturkonstanz von besser als $\pm 3 \text{ mK}$. Anhand eines linearen Fits der Daten nach Gl. (3.29) wurde die Kapillarkonstante K bestimmt, siehe Tab. 3-7.

	$K / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	Unsicherheit
Hersteller-Kalibrierung	0,09453	0,8 % ^a
Kalibrierung I	$0,094659 \pm 0,000020$	0,32 % ^b
Kalibrierung II	$0,094583 \pm 0,000008$	0,32 % ^b
Kal. I und II kombiniert	$0,094608 \pm 0,000024$	0,32 % ^b

Tab. 3-7: Daten des verwendeten Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeters, Typ 537 20 / II.

^a: Herstellerangabe. ^b: Angabe für das verwendete Normalöl.

Die aus den Kalibrierreihen I und II zusammengefasst ermittelte Kapillarkonstante beträgt $K = (0,094608 \pm 0,000024) \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Der relative Fehler der Kalibrierung ist mit 0,025 % über eine Größenordnung kleiner als die Unsicherheit der Kalibrierwerte des Normalöls selbst ($> 0,32 \%$). Der Wert für die Gerätekonstante K aus der eigenen Kalibrierung stimmt sehr gut mit dem vom Hersteller angegebenen Wert überein, zur Auswertung wurde der selbst ermittelte Wert herangezogen.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Alle Ionischen Flüssigkeiten wurden mit dem beschriebenen Aufbau gemessen. Die Untergrenze des Messbereichs wurde bei einigen ILs bei der höchsten Messtemperatur (80 °C) fast ausgeschöpft.ⁱ Auf der anderen Seite waren dagegen Messungen bis zu einer Laufzeit von etwa 23 min (entspricht etwa $\nu = 135 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) als Obergrenze möglich, dadurch war ein größerer Temperaturbereich ohne Wechseln der Kapillare messbar.ⁱⁱ

Die Kapillare wurde vor dem Einbau in das Messstativ entsprechend der Gebrauchsanleitung^[160] mit einem Salzsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch grundgereinigt. Bei den ersten Probe-Messungen mit verschiedenen ILs zeigte sich dann aber, dass diese teilweise das Glas nicht wie erforderlich benetzten. Dies führt zu Fehlern in der Messung: Einerseits ist die erforderliche Grundbedingung der Flüssigkeitsströmung durch die Kapillare, ein stationärer Film auf der Rohroberfläche, nicht erfüllt, und andererseits können sich Tröpfchen im Messgefäß abschnüren und hängen bleiben, wodurch das durch die Kapillare laufende Flüssigkeits-Volumen verfälscht wird. Besonders der zweite Effekt kann zu deutlichen Streuungen der Einzelmessungen führen.

Daher wurde die Kapillare erst für einige Zeit mit einem Wasser-Isopropanol-KOH-Gemisch behandelt, dann ausgespült und mit Salzsäure angesäuert. Nach Spülen mit Wasser und Trocknen wurde sie dann mehrere Tage lang bei 50 °C mit Isopropanol (*Merck*, p. a.) behandelt, um die Glasoberfläche hydrophober zu machen. Dies führte zu einer besseren Benetzung und einem besseren Ablaufverhalten bei vielen ILs. In einigen wenigen Fällen trat das beschriebene Problem allerdings bei manchen Temperaturen immer noch auf. Zur Reinigung der Kapillare wurde diese nach jeder Messung leer gesaugt und dann der Reihe nach jeweils mehrfach mit Wasser, Isopropanol, Aceton und Petrolether gespült. Schließlich wurde bis zur nächsten Messung wieder Isopropanol (*Merck*, p. a.) eingefüllt, um die Oberflächenbehandlung zu erhalten.

Vor der nächsten Messung wurde die Kapillare dann jeweils leer gesaugt, bei etwa 50 °C mehrfach mit Aceton (*Merck*, p. a.) gespült und dann zum Trocknen bei 80 °C erst für einige Minuten an einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und schließlich für mindestens 15 min mit trockenem Stickstoff gespült.

ⁱ Eine Unterschreitung ist zu vermeiden, da die Zeitmessung bei den kurzen Laufzeiten dann zu ungenau werden würde und durch die schnelle Strömung der Flüssigkeit zusätzliche Fehler auftreten können. Stattdessen ist eine dünnere Kapillare zu verwenden.

ⁱⁱ Prinzipiell spricht nichts gegen längere Messzeiten als die Richtwerte. Bei zu langen Laufzeiten lösen die Lichtschranken jedoch nicht mehr aus, vermutlich bewegt sich der Flüssigkeits-Meniskus dafür zu langsam. Bei noch höheren Viskositäten ist daher dann eine dickere Kapillare zu verwenden.

Nach Befüllen der Kapillare mit etwa 3,5 ml IL und einige Minuten Wartezeit zur Temperaturanpassung wurde dann die Messung bei 80 °C begonnen. Für jede Temperatur wurden mehrere Einzel-Messungen durchgeführt, für gewöhnlich umso mehr, je kürzer die Laufzeit war. Für die Temperatur-Messreihe wurde die Temperatur in Schritten von 10 °C bzw. 5 °C gesenkt, bis die maximal mögliche Messdauer erreicht war.ⁱ

ⁱ Der Beginn der Messung bei 80 °C hat mehrere praktische Vorteile: Zunächst ist ja nicht bekannt bis zu welcher unteren Temperaturgrenze gemessen werden kann, daher ist es besser, sich von oben heranzutasten. Wie sich gezeigt hat, erfolgt außerdem die Benetzung des Glases bei höheren Temperaturen deutlich besser. Durch die „Einwirkzeit“ während der ersten Messungen ist dann das Fließverhalten der ILs bei niedrigeren Temperaturen besser, als wenn z. B. bei RT begonnen werden würde, und schließlich steigen störende Luftblasen vom Befüllen in der dünnflüssigeren IL schneller auf.

3.10 Leitfähigkeitsmessungen

Grundlagen^[116,165,166]

Die Leitfähigkeit ist eine Kerngröße zur Charakterisierung von Elektrolytsystemen. Besonders bei Lösungen ist sie bei temperatur- und konzentrationsabhängigen Messungen eine vielseitig anwendbare Methode für deren Charakterisierung. Sie ist eng mit der Viskosität und der Zahl der freien Ladungsträger verknüpft und erlaubt qualitative wie quantitative Aussagen über die (lösungsmittelabhängigen) Wechselwirkungen im System, z. B. Dissoziation und Assoziation, Ionenpaar-Bildung, Solvation, cmc-Bestimmung bei Tensiden etc. Bei reinen ionischen Flüssigkeiten fallen viele diese Möglichkeiten naturgemäß weg.

In Elektrolytlösungen erfolgt auf mikroskopischer Ebene der Stromfluss durch die Migration der Ionen im elektrischen Feld. Die Ionen werden bei der Bewegung durch das äußere Feld (= Migration) durch Reibungskräfte gebremst. Bei der makroskopischen Betrachtung der Elektrolytlösung gilt für den Zusammenhang zwischen angelegter Spannung U und resultierendem Strom I wie für einen elektrischen Leiter das Ohm'sche Gesetz für den Widerstand R :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{U}{I} \quad (3.31)$$

Der Widerstand ist proportional zur Länge l und indirekt proportional zum Querschnitt A des Leiters, die materialspezifische Proportionalitätskonstante ρ ist der spezifische Widerstand. Die Leitfähigkeit ist der Kehrwert des Widerstands, $G = R^{-1}$, die spezifische Leitfähigkeit der Kehrwert des spezifischen Widerstands, $\kappa = \rho^{-1}$.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{R} = B \cdot G \quad (3.32)$$

Da l und A einer Messzelle einzeln meist nicht direkt bestimmbar sind, wird stattdessen für deren Quotient die Zellkonstante $B = l/A$ verwendet, die durch Kalibrierung bestimmt werden kann.

Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen muss mit Wechselspannung gemessen werden, da Gleichspannung zu Elektrolyse führt. Um Polarisierungseffekte auszuschließen,

misst man bei Wechselspannungen im kHz-Bereich oder extrapoliert noch besser auf unendlich hohe Frequenz.

Die (spezifische) Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ist von deren Konzentration abhängig, daher führt man die molare Leitfähigkeit Λ ein:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (3.33)$$

Die Gesamtleitfähigkeit eines Elektrolyten setzt sich additiv aus den Beiträgen der molaren Einzelionenleitfähigkeiten λ_i der Anionen und Kationen zusammen, unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i ergibt sich das Kohlrausch-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung:

$$\Lambda = \nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_- \quad (3.34)$$

Die molare Leitfähigkeit ist bei Lösungen allerdings aufgrund der auftretenden (überwiegend Coulomb'schen) Ionenwechselwirkungen selbst auch konzentrationsabhängig. Durch die gegenläufige Migration der Anionen und Kationen im elektrischen Feld wird außerdem die Reibungskraft auf die Ionen zusätzlich erhöht („elektrophoretischer Effekt“). Bei einsetzender Bewegung eines Ions führt die verzögerte Reaktion der umgebenden, entgegengesetzt geladenen Ionenwolke aufgrund der resultierenden Polarisation zu einer weiteren bremsenden Gegenkraft („Relaxationseffekt“). Für starke, d. h. vollständig dissoziierte Elektrolyte gilt das Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda = \Lambda^0 + S \cdot \sqrt{c} \quad (3.35)$$

Λ^0 ist die molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, d. h. für $c \rightarrow 0$. Hier spielen die Ionen-WW keine Rolle mehr, der Wert ist für eine gegebene Temperatur und ein gegebenes Lösungsmittel für jeden Elektrolyten charakteristisch. Die Größe S wurde von Onsager theoretisch vorhergesagt.^[167]

Da im Rahmen dieser Arbeit allerdings keine Elektrolytlösungen untersucht wurden, erübrigen sich weitergehende Betrachtungen dazu. Auf die hier dargelegten Grundlagen wird in Kap. 5.5.2 zurückgegriffen.

Messanlage und Kalibrierung

Die Mess- und Thermostatanlage ist in Ref. ^[168,169] ausführlich beschrieben. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte durch manuellen Abgleich einer Wechselspannungs-Wheatstone-Messbrücke mit Wagner'schem Hilfszweig. Der Aufbau erlaubt die Messungen von Zellwiderständen im Bereich von ca. $500 - 10^6 \Omega$; durch Parallelschaltung von Präzisionswiderständen lässt sich der Messbereich nach oben noch erweitern.

Die Leitfähigkeits-Messzelle, die einen Zweig der Brückenschaltung darstellt, wird in einem Thermostatenbad auf besser als $\pm 3 \text{ mK}$ Konstanz thermostatisiert.ⁱ Der Thermostat besteht aus einem kräftig gerührten und stark isolierten, großvolumigen Silikonölbad, das von einem externen Kryostaten (*Holzwarth HM 90W*) konstant gekühlt und von einer an einem Leistungsverstärker (*Oltronics Power Supply B60-10R*) angeschlossenen Heizwendel beheizt wird. Die Heizleistung wird über einen PID-Regler je nach Differenz zwischen Soll- und Ist-Temperatur geregelt. Die Soll-Temperaturen wurden über den Widerstand einer Widerstandsdekade, die Teil einer weiteren Wheatstone-Brücke ist, eingestellt. Die Ist-Temperatur wird dabei über einen Pt100-Thermofühler bestimmt. Zur eigentlichen Temperaturmessung wurde ein Präzisionsthermometer (*ASL F250 MKII*) benutzt.

Die miniaturisierten Leitfähigkeitszellen sind bereits in Ref. ^[170] beschrieben. Sie bestehen aus zwei Platin-Ringelektroden, zwischen denen die Elektrolytleitfähigkeit gemessen wird. Das benötigte Probenvolumen beträgt je nach Zelle etwa $2 - 3 \text{ ml}$. Durch die Konstruktion der Zelle ist deren Zellkonstante ab einer gewissen Menge füllmengenunabhängig, und sie kann auch als temperaturunabhängig angesehen werden.^[169] Die Messungen mit Wechselspannung erfolgten stets bei mehreren Frequenzen, die genauen Werte (s. u.) des verwendeten Sinusgenerators wurden in der Elektronik-Werkstattⁱⁱ ausgemessen.

Die Zellkonstanten der Messzellen können durch Kalibrierung mit verdünnten wässrigen KCl-Lösungen bei 25°C bestimmt werden, wie von Barthel beschrieben.^[171] Die benötigten Lösungen werden aus Kaliumchlorid (*Merck*, Suprapur, $> 99,999 \%$) und bidestilliertem und dann entgastem Wasser hergestellt. Dafür wird das KCl und das H_2O mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 \text{ mg}$ eingewogen und über die bekannte Dichte der Lösung die KCl-Konzentration errechnet. Die molare Leitfähigkeit der resultierenden Lösung ist dann nach Gleichung (3.36) berechenbar.

ⁱ Stärkere Temperaturschwankungen erschweren deutlich den Brücken-Abgleich und führen auch schon zu merklich abweichenden Messwerten.

ⁱⁱ Mein Dank dafür gilt Herrn J. Steinberger.

$$A_{KCl,aq}^{25^\circ C} = 149,873 - 95,01 \cdot \sqrt{c} + 38,48 \cdot c \cdot \log(c) + 183,1 \cdot c - 176,4 \cdot \sqrt[3]{c} \quad (3.36)$$

Die Zellkonstanten B werden dann daraus mit Hilfe von Gl. (3.37) berechnet. Der Widerstand des reinen Wassers war bei den relativ großen Zellkonstanten unmessbar groß, der Leitfähigkeitsbeitrag des reinen Wassers konnte daher hier vernachlässigt werden:

$$B = \frac{A_{KCl,aq}^{25^\circ C} \cdot c_{KCl,aq}^{25^\circ C}}{\left(\frac{1}{R_{KCl,aq}^{25^\circ C}} - \frac{1}{R_{H_2O}^{25^\circ C}} \right)} \approx A_{KCl,aq}^{25^\circ C} \cdot c_{KCl,aq}^{25^\circ C} \cdot R_{KCl,aq}^{25^\circ C} \quad (3.37)$$

In dieser Arbeit wurden für die Zellkonstanten die Werte von Wachter^[44] und Zugmann^[172] übernommen und deren nahezu übereinstimmende Ergebnisse gemittelt.ⁱ Die resultierenden Zellkonstanten sind in Tab. 3-8 tabelliert, der relative Fehler beträgt in allen Fällen weniger als 0,5 %.^[44] Insgesamt standen sechs Zellen für die Messungen zur Verfügung.

Zelle Nr.	2	3	4	5	6	8
B / cm^{-1}	38,72	48,39	58,25	63,08	90,96	52,87

Tab. 3-8: Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitszellen.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Leitfähigkeits-Messzellen wurden im Handschuhkasten mit Hilfe einer Spritze blasenfrei mit den ILs befüllt, mit Schliffkappen dicht verschlossen, dann in das Thermostatenbad eingehängt und an die Wheatstone-Brücke angeschlossen. Die Widerstands-Einzelmessung wurden für jede Temperatur bei mehreren Frequenzen f durchgeführt (4935 Hz, 6108 Hz, 7111 Hz und 9002 Hz). Für die Messwerte wurde eine leichte $R \sim f^{-1}$ -Abhängigkeit festgestellt, daher wurde aus der Auftragung R gegen f^{-1} linear auf $f^{-1} = 0$ extrapoliert und damit der Widerstandswert R^∞ für unendlich hohe Frequenzen ermittelt. Daraus wurde dann über die Zellkonstante die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten ILs erhalten.

ⁱ Mein besonderer Dank gilt Sandra Zugmann und Philipp Wachter für die Werte der Zellkonstanten.

3.11 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine vielseitige elektrochemische Messmethode zur Untersuchung von Elektrolyten und Elektrodenprozessen. Die CV-Messungen dienen hier zur Bestimmung der elektrochemischen Stabilität der ILs.

Grundlagen^[165,173,174]

Bei CV-Messungen wird das von außen an den Elektroden angelegte Potential $E(t)$ mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ („Scanrate“, z. B. $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) zeitlich variiert und der resultierende Strom i in Abhängigkeit des gerade anliegenden Potentials gemessen. Dazu gibt man ein oberes und unteres Umkehrpotential vor, zwischen dem das Potential hin- und hergefahren wird. Da der Strom prinzipiell proportional zur Elektrodenfläche A ist, wird besser die Stromdichte $j = i/A$ betrachtet, denn diese ist allgemein vergleichbar. Das Messergebnis wird in einem j - E -Diagramm dargestellt.

Zur Messung wird eine Dreielektroden-Anordnung eingesetzt, die aus Arbeitselektrode (WE, working electrode), Gegenelektrode (CE, counter electrode) und Referenzelektrode (RE, reference electrode) besteht. Der Stromfluss findet zwischen WE und CE statt, an der WE erfolgen die zu untersuchenden Prozesse. Die Messung bzw. Steuerung des Potentials der WE erfolgt mit Hilfe der Referenzelektrode. Der Stromfluss durch die RE wird möglichst unterbunden, damit der Ohm'sche Spannungsabfall („IR-Drop“) aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit des Elektrolyten vermieden wird.

Randbedingung für die CV-Messungen ist, dass die Diffusion der limitierende Transportprozess an der Elektrode ist. Zur Vermeidung von Migration wird daher ein in dem zu untersuchenden Potentialbereich inertes Leitsalz in großem Überschuss zum Analyten zugesetzt, um die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen.

Als WE können je nach Untersuchungszweck die verschiedensten Materialien eingesetzt werden, für eine allgemeine Charakterisierung bietet sich Platin an, mit dem gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

Die RE dient als Potential-Referenz bzw. zu dessen Steuerung. Während für wässrige Lösungen eine Reihe von gut geeigneten, langzeitstabilen Referenz-Elektroden zur Verfügung stehen, ist dies für nichtwässrige Lösungen nicht der Fall. Daher soll hier kurz auf die Thematik der Referenzelektroden eingegangen werden.

Referenzelektroden^[165]

Als Standard-Referenzelektrode ist die Normalwasserstoffelektrode (NHE) definiert worden, bei der ein platinisiertes Platinblech in einer sauren Lösung mit der H^+ -Aktivität $a_{H^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ von reinem Wasserstoff bei einem Druck von 1013,25 mbar umspült wird. Diese Elektrode hat definitionsgemäß stets das Potential $E_{NHE} = 0 \text{ V}$.

Da die NHE aber schwierig zu handhaben ist, werden alternativ andere REs mit bekannter, Potentialdifferenz zur NHE eingesetzt. Referenzelektroden sollen folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Stabiles, reproduzierbares Potential, wenig temperaturabhängig.
- Potential stromunabhängig, d. h. keine Polarisation bei Stromfluss.
- Schnelle, reversible Elektrodenprozesse zur schnellen Potentialeinstellung.
- Geringes Diffusionspotential bei der praktischen Anwendung.

Diese Anforderungen werden von Elektroden „zweiter Art“ erfüllt, bei denen ein vollständiges Redox-Paar (z. B. Metall plus Metallionen in Lösung) vorliegt. Das Potential der RE wird häufig durch eine Randbedingung wie etwa der Löslichkeit des Metallsalzes mit Hilfe einer gesättigten Lösung festgelegt.

Zwei typische Beispiele für wässrige Referenzelektroden sind Silber-Silberchlorid-Elektrode und die gesättigte Kalomel-Elektrode (in Klammern: Potential gegen die NHE):

- Silber-Silberchlorid-RE: $\text{Ag}_{(s)} \mid \text{AgCl}_{(s)} \mid \text{KCl}_{(\text{aq, sat})}$ (+197 mV)
- Gesättigte Kalomel-RE: $\text{Hg}_{(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \mid \text{KCl}_{(\text{aq, sat})}$ (+241 mV)

Für z. B. die Ag/AgCl-RE ist das Potential gegeben durch die Nernst-Gleichung (3.38):

$$E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (3.38)$$

Für das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids gilt:

$$K_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (3.39)$$

Durch die gesättigte KCl-Lösung wird a_{Cl^-} und damit gemäß Gl. (3.39) auch a_{Ag^+} konstant gehalten, die Ag/AgCl-Referenzelektrode hat dadurch immer das gleiche Potential E .

Nichtwässrige Referenzelektroden^[175-177]

Für nichtwässrige Lösungen sind wässrige Referenzelektroden allerdings nur schlecht (z. B. über eine Salzbrücke) einsetzbar. Als nichtwässrige Referenzen dienen daher häufig Silber-Silbernitrat-Elektroden, da sich AgNO_3 in vielen organischen Lösungsmitteln ausreichend gut löst. Auch das Iodid-Triiodid-Redoxpaar ist für die Erzeugung einer nichtwässrigen Referenzelektrode gut geeignet.^[178,179]

Allerdings muss in diesen Fällen die Konzentration (bzw. genauer die Aktivität a) stets genau gleich eingestellt werden, um reproduzierbare Potentiale zu erhalten. Langfristig stabile nichtwässrige REs sind allerdings nicht verfügbar.

Izutsu^[175,180] schlug vor, für die nichtwässrige Ag/Ag^+ -RE die Bildung stabiler Ag^+ -Komplexe und deren Komplexierungsgleichgewicht auszunutzen. Silberkationen bilden mit verschiedenen Kronenethern stabile Komplexe, z. B. mit dem in Abb. 3-5 gezeigten 4,13-Diaza-18-Krone-6, das unter dem Namen Kryptofix 2,2 vertrieben wird:

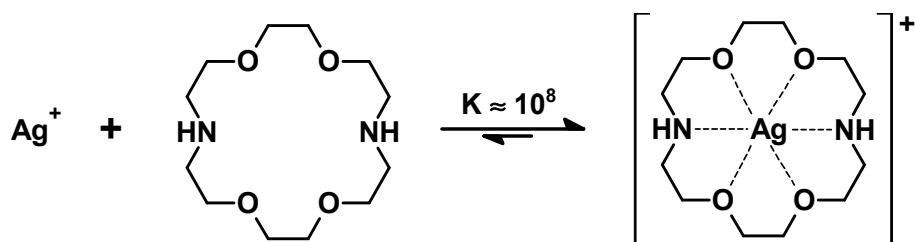


Abb. 3-5: Komplexierungsgleichgewicht von Ag^+ mit Kryptofix 2,2.

Für die Komplexbildungskonstante K gilt:

$$K_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{Krypt.})^+} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{Krypt.})^+}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Krypt.}}} \quad (3.40)$$

Löst man in Gl. (3.40) nach a_{Ag^+} auf und setzt in Gl. (3.38) ein, so erkennt man, dass das Potential der der $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{Krypt.})^+$ -RE konstant ist, solange $a_{\text{Ag}(\text{Krypt.})^+} / a_{\text{Krypt.}}$ konstant ist:

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{Krypt.})^+} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{Krypt.})^+}}{a_{\text{Krypt.}}} - \frac{RT}{F} \cdot K_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{Krypt.})^+} \quad (3.41)$$

Mit $a_{\text{Ag}(\text{Krypt.})^+} / a_{\text{Krypt.}} = 1$ fällt der konzentrationsabhängige Term in Gl. (3.41) weg. Da die Komplexierung des Ag^+ nahezu quantitativ erfolgt ($K_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{Krypt.})^+} \approx 10^8$ in Acetonitril), wird

zur Herstellung der RE in der Lösung das Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Kryptofix 2,2}} : n_{\text{AgNO}_3} = 2 : 1$ benötigt, dies führt zu $a_{\text{Ag(Krypt.)}^+} / a_{\text{Krypt.}} \approx c_{\text{Ag(Krypt.)}^+} / c_{\text{Krypt.}} \approx 1$.

Die Ag/Ag(Krypt.)⁺-Referenzelektrode erwies sich nach Izutsu gegenüber der Ag/Ag⁺-RE überlegen, da ihr Potential wesentlich weniger vom Lösungsmittel abhängig ist und sie auch auf Wasserspuren weniger sensitiv reagiert. Außerdem kann ihr Potential bei der richtigen Zusammensetzung konzentrationsunabhängig gehalten werden.

Interne Standards

Der Vergleich von Referenzelektroden-Potentialen in unterschiedlichen Medien erfolgt mit Hilfe von Ferrocen (Fc). Das Redoxpotential für dessen reversible Oxidation zum Ferrocenium (Fc⁺) (Abb. 3-6) ist nahezu lösungsmittelunabhängig, daher eignet sich das Fc/Fc⁺-System als Referenz-Redox-System, das in so gut wie allen Medien bei nahezu dem gleichen Potential reagiert.^[177,181]

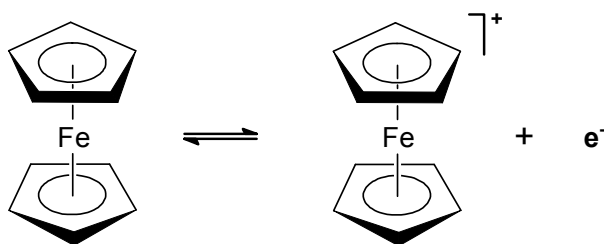


Abb. 3-6: Ferrocen-Ferrocenium-Redox-Gleichgewicht.

Grund dafür ist, dass das redoxaktive Fe-Zentrum durch die Komplexbildung mit den Cyclopentadienyl-Liganden kaum noch von Lösungsmittel-WW beeinflusst werden kann. Häufig wird daher auch Ferrocen direkt der zu untersuchenden Lösung zugesetzt und gemessene Potentiale direkt gegen das Halbstufenpotential des Fc/Fc⁺-Systems angegeben.

Das Standardpotential für einen reversiblen Prozess entspricht im Cyclovoltammogramm dem Halbstufenpotential $E_{1/2} = (E_{an.}^p + E_{kat.}^p) / 2$, mit $E_{an.}^p$ und $E_{kat.}^p$ gleich dem anodischen bzw. kathodischen Peakpotential.

Das Fc/Fc⁺-Standardpotential liegt bei $E_{Fc/Fc^+}^0 = +400 \text{ mV}$ gegen die NHE.^[182] Das Potential der Ag/Ag(Krypt.)⁺-RE gegen das Fc/Fc⁺-Standardpotential beträgt in Acetonitril mit $E_{Ag/Ag(Krypt.)^+} = -422 \text{ mV}$.^[180]

Durchführung und Auswertung der Messungen

Für die CV-Messungen wurde als Potentiostat ein *Autolab PGSTAT30* (*ECO Chemie / Metrohm*) eingesetzt, das mit der zugehörigen Software *GPES 4.9* über einen Computer gesteuert wurde. Das Gerät erlaubt einen Spannungs-Messbereich von ± 10 V und einen Strom-Messbereich von 10 nA bis 1 A.

Die CV-Messungen wurden mit einer einheitlichen Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Das Startpotential war immer das Ruhepotential; das Potential wurde zunächst in anodische Richtung verändert. Bei den meisten Messungen wurden aus praktischen Gründen keine festen Umkehrpotentiale vorgegeben sondern stattdessen die Stromdichte auf $j = 1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ begrenzt, d. h. bei Erreichen dieser Stromdichte wurde vom Gerät automatisch die Vorschubrichtung umgekehrt.

Die Messzelle hatte den in Abb. 3-7 schematisch gezeigten Aufbau. Sie ist gas- und vakuumdicht, so dass sie auch befüllt und verschlossen wieder in den Handschuhkasten eingeschleust werden kann, um z. B. die WE zu wechseln.

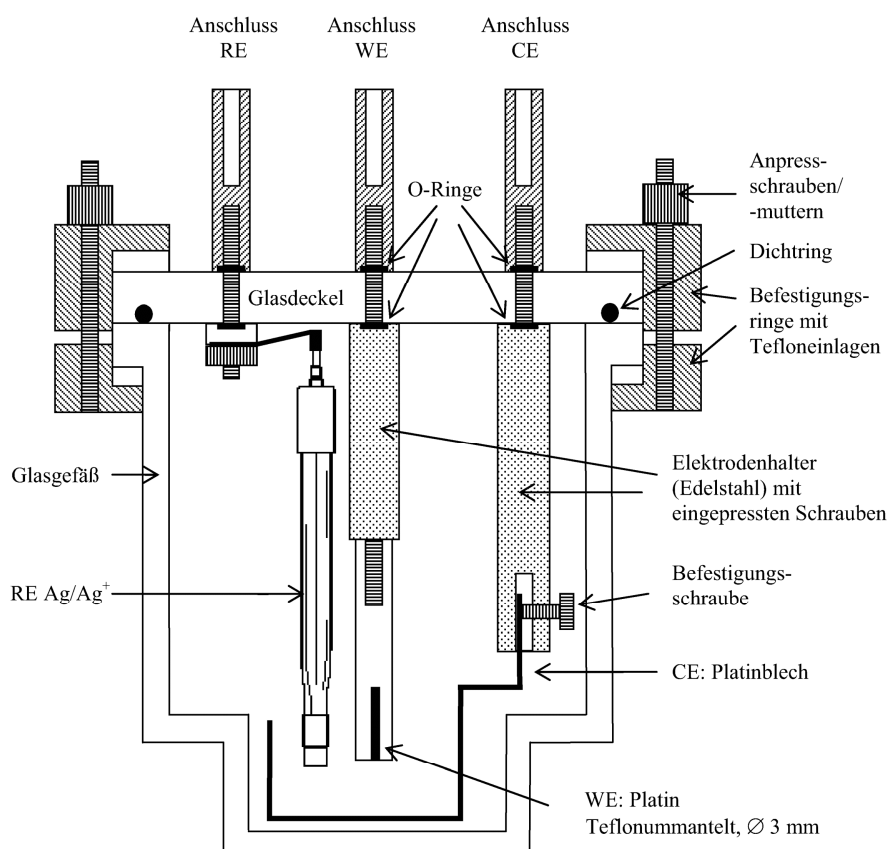


Abb. 3-7: Skizze der CV-Messzelle (entnommen aus Ref. ^[106], leicht modifiziert).

Die Messzelle und die Elektroden wurden vor jeder Messung im Vakuumtrockenschrank ausgeheizt, dann im Handschuhkasten befüllt und zusammengebaut. Das Mindest-Probenvolumen betrug etwa 13 ml, damit die WE ausreichend in der Lösung eintaucht. Als Lösungsmittel wurde für alle Messungen Acetonitril (AN, *Merck*, zur DNA-Synthese, Wassergehalt < 10 ppm) eingesetzt, als Leitsalz Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ([TEA][BF₄], *Merck*, hochrein).

Die ILs wurden bei einer Konzentration (Molalität, = Stoffmenge an Substanz pro Masse an Lösung) von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ vermessen, das Leitsalz wurde in zehnfachem Überschuss eingesetzt (Leitsalz-Stammlösung mit $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$: 100 g Lösung aus 21,7 g [TEA][BF₄] und 78,3 g AN). Zum Befüllen der Messzelle wurden mind. etwa 12 g Leitsalz-Lösung vorgelegt und dann aus der genauen Einwaage jeweils die benötigte Substanzmenge berechnet und hinzugegeben.

Als Arbeitselektrode wurden im Wechsel mehrere Platin-Scheibenelektroden von *Metrohm* verwendet. Das Platin ist in einen Teflon-Mantel gefasst, der Elektroden-durchmesser betrug 3,0 mm, die Elektrodenfläche A damit $7,069 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$. Die Elektroden wurden nach jeder Messung mit einer Diamantsuspension (1 μm) für die nächste Messung neu poliert, das Platinblech der CE nach einigen Messungen jeweils in heißer konzentrierter Salpetersäure gereinigt.

Die nichtwässrige Referenzelektrode (Bausatz der Fa. *BAS Bioanalytical Systems*, UK) wurde vor jeder Messung gemäß der beigelegten Anleitung neu zusammengebaut und mit frischer Elektrolytlösung befüllt.

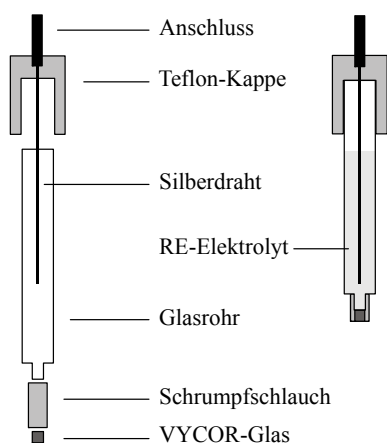


Abb. 3-8: Schema der verwendeten nichtwässrigen Referenz-Elektrode. links: Einzelteile, rechts: fertig.

Die RE (Abb. 3-8) besteht aus einem Glasröhrchen, an das mit einem Schrumpfschlauch am unteren Ende ein Stück eines porösen VYCOR-Glasstabes angebracht wird. Das VYCOR-Glas fungiert als extrem feinporiger Separator zwischen der Elektrolytlösung der RE und der zu messenden Lösung. Vor dem Befüllen der RE lässt man die VYCOR-Spitze sich für etwa eine Stunde mit der Leitsalzlösung vollsaugen. In die Elektrolytlösung im Inneren der RE taucht ein Silberdraht, dessen Oberfläche vor jedem Einsatz mit feinem Schleifpapier angeschliffen wurde.

Eine frisch hergestellte RE ist bei Lagerung im Dunklen, mit der VYCOR-Spitze in einer Leitsalzlösung eingetaucht, für 2 – 3 Tage verwendbar.ⁱ

Die Elektrolytlösung der Referenzelektrode wurde aus 1,0 ml der Leitsalzlösung und 25 µL einer Ag/Ag⁺(Krypt.)-Stammlösung hergestellt. Diese enthält 0,1 mol·L⁻¹ AgNO₃ (*Carl Roth*, p. a.) und 0,2 mol·L⁻¹ Kryptofix 2,2 (*Merck*, z. S.) in Acetonitril. Zur Herstellung von 5,0 ml der Stammlösung werden 524,7 mg Kryptofix 2,2, 169,9 mg Silbernitrat und 3,46 g Acetonitril benötigt.ⁱⁱ Dies ergibt in der fertigen RE-Elektrolytlösung für die Silbernitrat-Konzentration $c_{\text{AgNO}_3} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, und für den Kryptanden $c_{\text{Krypt.}} = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, vergleichbar zu Ref. [180].

Bei mehreren verschiedenen Messungen wurde durch Zugabe einer Spatelspitze Ferrocen und Bestimmung des Halbstufenpotentials gemäß $E_{1/2} = (E_{\text{an.}}^p + E_{\text{kat.}}^p)/2$ für die hier beschriebene und im Rahmen der Arbeit verwendete Ag/Ag⁺(Krypt.)-Referenzelektrode ein Potential von $E_{\text{Ag} / \text{Ag}(\text{Krypt.})^+} = (-413 \pm 2) \text{ mV vs. Fc/Fc}^+$ ermittelt. Die Potentiale der jeweils neu angefertigten REs stimmten also gut überein. Die Abweichung vom Wert von Izutsu (-422 mV, s. o.) ist vermutlich auf den Unterschied beim Leitsalz (höhere Konzentration, [TEA][BF₄] statt des nicht mehr erhältlichen [TEA][ClO₄]) und evtl. auch auf die Verwendung von Silbernitrat statt Silberperchlorat zurückzuführen.

ⁱ Die Stammlösung selbst ist auch licht- und luftempfindlich und hatte trotz Lagerung im Dunklen im Handschuhkasten nur eine ziemlich begrenzte Haltbarkeit. Möglicherweise förderten aber zusätzlich auch Verunreinigungen im Kryptofix 2,2 die Abscheidung von Silber.

ⁱⁱ Da nur sehr wenig von der Stammlösung gebraucht wird, wurde jeweils nur ein Teil der angegebenen Mengen verwendet. Allerdings erhält man bei zu geringen Einwaagen Probleme mit der Wägegenauigkeit. Daher wurde alternativ auch versucht, aus den entsprechenden Mengen Silbernitrat und Kryptofix 2,2 direkt mit der Leitsalzlösung die fertige RE-Elektrolytlösung herzustellen und diese dann aufzubewahren. Allerdings war auch hier trotz der geringeren Konzentration die Haltbarkeit begrenzt.

3.12 COSMO-RS-Berechnungen

COSMO-RS (Conductor-like Screening Modell – Real Solvent) ist eine Methode zur Vorhersage der thermodynamischen Eigenschaften von Flüssigkeiten allein aus den zu Grunde liegenden Moleküleigenschaften.

Die im folgenden Abschnitt kurz umrissenen, weitreichenden Möglichkeiten dieser Methode, die sich auch gut auf ILs anwenden lässt, wurden im Rahmen der Arbeit nicht verwendet. Das Programm wurde allerdings zur Visualisierung der IL-Ionen und deren Ladungsverteilung benutzt. Aus den Strukturrechnungen wurde außerdem das Molvolumen der ILs erhalten, dieses wurde mit den experimentellen Werten verglichen.

Grundlagen^[183-186]

Die COSMO-RS-Methode basiert auf der statistisch-thermodynamischen Betrachtung der Molekül-Wechselwirkung in Flüssigkeiten aufgrund ihrer Oberflächenladungsdichte. Die zu untersuchenden Moleküle oder Ionen werden im Modell in Gedanken in ein ideal leitfähiges Medium gebracht. Durch die Ladung, Polarität, und Elektronenverteilung eines Moleküls/Ions werden an der „Grenzfläche“ zwischen Molekül/Ion und Leiter – ähnlich wie bei einem Kondensator – Partialladungen induziert, die das Molekül/Ion nach außen hin abschirmen. Die Oberfläche des Mediums wird nun in eine große Zahl an Teilflächen zerlegt, die jeweils eine bestimmte Partialladung tragen. Die Summe der Partialladungen ist bei neutralen Molekülen Null, bei Ionen gleich deren Gegenladung. Es wird anschaulich sozusagen ein Gipsabdruck des Moleküls oder Ions erstellt, der anstelle der Form Informationen über die Partialladungsverteilung des Moleküls bzw. Ions enthält.

Die weitere quantitative Berechnung der Flüssigkeitseigenschaften erfolgt nun mit den Mitteln der statistischen Thermodynamik. Dabei werden nur noch die paarweisen Wechselwirkungen (WW) der Teilflächen aller Flüssigkeits-Komponenten (je nach Zusammensetzung) untereinander statistisch betrachtet. Man erhält anziehende WW bei entgegengesetzt geladenen Teilflächen, abstoßende bei gleich geladenen. Dadurch ist schließlich das chemische Potential für alle Komponenten in der flüssigen Phase berechenbar und daraus alle damit zugänglichen Flüssigkeitseigenschaften (Dampfdrücke, Flüssig-Flüssig-, Flüssig-Dampf-/Flüssig-Fest-Gleichgewichte, Phasendiagramme inkl. Azeotrope, Mischungslücken, Phasen-Verteilungskoeffizienten, Gaslöslichkeiten etc.).

Qualitative Interpretationsmöglichkeiten

Für qualitative Aussagen kann die Partialladungsverteilung auf der Moleküloberfläche graphisch visualisiert werden. Dies bietet einen anschaulichen Eindruck für die strukturabhängige räumliche Ladungs- und Wechselwirkungsverteilung.

Weitergehende qualitative Aussagen sind mit dem sogenannten Sigmaprofil möglich. Dazu wird die Oberfläche des Moleküls (bzw. genaugenommen die komplementäre Fläche des umgebenden Leiters) in ein Mosaik aus kleinen Teilflächen zerteilt und für jede Teilfläche A_i die Partialladungsdichte ermittelt. Der maximale Wertebereich von σ_i erstreckt sich von etwa $-2,5 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$ bis etwa $+2,5 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$, sowohl für Ionen wie für Neutralteilchen. Diese Extremwerte werden aber nur von stark polarisierten Verbindungen erreicht. Ab ungefähr $|\sigma_i| > 1 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$ können (bei geeignetem Gegenpart) H-Brücken auftreten, die dann einen Zusatzbeitrag für die anziehenden WW liefern.

Nun wird für das Sigmaprofil ein Histogramm erstellt, in dem die Zahl $P_i(\sigma)$ der Flächenelemente mit einer bestimmten Partialladungsdichte σ_i gegen die Partialladungsdichte aufgetragen wird. Die Aufsummierung der Produkte $P_i(\sigma) \cdot \sigma_i$ ergibt die Ladung des Moleküls (Null für neutrale Moleküle; die Gegenladung für Ionen, d. h. negative Werte für Kationen und positive Werte für Anionen). Die Aufsummierung von $P_i(\sigma) \cdot A_i$ ergibt wieder die Gesamtoberfläche des betrachteten Teilchens.

Das Sigmaprofil erlaubt qualitativ-anschaulich die Erklärung verschiedener Mischungs- und Wechselwirkungsphänomene. Für Mischungen verschiedener Flüssigkeits-Komponenten sind sie additiv. Grundlage der Interpretation ist nun, dass für möglichst anziehende Wechselwirkungen in der Flüssigkeit für jeden beliebig partial-geladenen Teilflächenanteil ein vergleichbarer, entgegengesetzt partial-geladener Teilflächenanteil verfügbar sein sollte. Das Sigmaprofil wäre dann symmetrisch zu $\sigma_i = 0 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$. Unsymmetrische bzw. nicht ausreichend komplementäre Sigmaprofile spiegeln dagegen eher schwache oder sogar abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in der Flüssigkeit wider.

IL-Kontext

Die Betrachtung der WW-Effekte in neutralen Flüssigkeits-Mischungen lässt sich auch auf ILs übertragen. Diese werden einfach als Mischungen aus Anion und Kation betrachtet. Deren komplementäre Ladungsverteilung würde erwartungsgemäß zu starken WW führen, wenn die Ladungen nicht auf eine große Oberfläche verteilt werden würden.

Bei den IL-Ionen ist die Partialladungsdichte dagegen gering genug, so dass die WW in der IL kaum noch größer sind als zwischen normalen neutralen organischen Molekülen. Die Vermeidung von H-Brücken spielt dabei eine wichtige Rolle, d. h. Molekülbereiche mit hoher Partialladungsdichte bzw. komplementäre Partialladungsverteilungen sollten möglichst vermieden werden. Die Regel, dass Ionen mit gleichmäßig delokalisierter Ladung zu Bildung von ILs benötigt werden, findet sich hier wieder.

Je schwächer die WW in ILs ist, desto niedriger ist im allgemeinen auch deren Viskosität und Schmelzpunkt. Diesbezügliche Trends können mit dem einfachen COSMO-RS-Modell nachvollzogen werden, die genaue Vorhersage ist aber nicht möglich, da dazu die Molekülgeometrie (Form, Sterik, Packungsmöglichkeiten) eine Rolle spielt, die mit COSMO-RS nicht betrachtet wird.

Durchführung

Alle hier benutzten Programme werden von der Firma *COSMOlogic* vertrieben und (weiter)entwickelt.ⁱ Die COSMO-RS-Berechnungen der IL-Ionen, ihrer Ladungsdichteverteilung und deren graphische Darstellung sowie die Berechnung des Sigmaprofiles wurden mit dem Programm *COSMOthermX_C21_0107* durchgeführt. Von [EMIM]⁺, [BMIM]⁺, [BF₄]⁻, [NTf₂]⁻, [DCA]⁻ und I⁻ waren die optimierten Strukturen und Input-Dateien in der mitgelieferten IL-Datenbank vorhanden.

Von den übrigen Ionen wurden die Strukturen mit *TURBOMOLE 5.8.0* bzw. *TURBOMOLE 5.9.1* quantenchemisch berechnet (BP-TZVP-COSMO-Methode).ⁱⁱ Dazu wurden die Steuerskripte *calculate1.1b* bzw. *calculate2.05b* verwendet, mit denen die Turbomole-Berechnungen automatisch angepasst an die Erfordernisse der anschließenden COSMO-RS-Berechnungen ausgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnis-Dateien konnten dann mit *COSMOthermX* geöffnet und weiterverarbeitet werden.

Die Startgeometrien für die Turbomole-Berechnungen von mehreren „vernünftigen“ Konformeren wurden mit dem *MOPAC*-Modul des Programms *Chem3D Ultra 6.0* (*CambridgeSoft.Com*) erzeugt. Für die Auswertung wurde dann das Konformer mit der niedrigsten berechneten Energie verwendet.

ⁱ Für weitere Informationen zu den Programmen und ihren Möglichkeiten, Anwendungsbeispielen, Publikationen und Tutorien siehe die Firmenhomepage: <http://www.cosmologic.de>.

ⁱⁱ Mein Dank gilt Herrn Andreas Kopf für die Unterstützung bei den Turbomole-Berechnungen.

4 SYNTHESEN

Die Synthesen wurden bis auf wenige offensichtliche Ausnahmen stets mittels Schlenk-Technik unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die Produkte sowie auch ein Großteil der Edukte (sofern nötig) wurden in einem Argon-Handschuhkasten (*MBraun MB150BG*, H₂O- und O₂-Gehalt kleiner 5 ppm) gelagert und gehandhabt. Alle Lösungsmittel wurden möglichst rein mit möglichst geringem Wassergehalt verwendet. Das am häufigsten eingesetzte Acetonitril (AN) wurde entweder über Calciumhydrid getrocknet oder direkt eingesetzt (*Carl-Roth, Rotidry*, 99,9 %, < 10 ppm H₂O). Dichlormethan wurde meist direkt eingesetzt, für die [EMIM][BF₄]-Synthese (4.2.7) allerdings vorher mit Phosphorpentoxid getrocknet. Das für Synthesezwecke benutzte Wasser stammte aus einer *Millipore*-Anlage.

4.1 Trimethylsilyl-Verbindungen

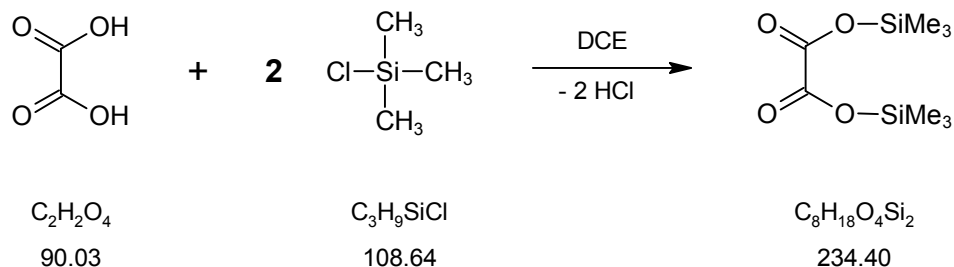
Die Trimethylsilyl-Verbindungen sind alle sehr hydrolyse-empfindlich und müssen daher entsprechend unter Inertgas gehandhabt werden. Einige waren kommerziell erhältlich, die Synthesen der selbst hergestellten sind im Folgenden wiedergegeben. Die Produkte wurden im Handschuhkasten gelagert bzw. abgefüllt.

Trimethylsilylacetat (AcSiMe₃) könnte zwar analog zu Trimethylsilyltrifluoracetat (TFASiMe₃, 4.1.4) hergestellt werden. Dies war jedoch nicht notwendig, da AcSiMe₃ günstig und in vergleichbarer Reinheit wie das versuchsweise selbst synthetisierteⁱ erhältlich ist (*ABCR*, 98 %). Trimethylsilyltriflat (TfSiMe₃, *Fluorochem*, 99 %) wurde ebenfalls gekauft, jedoch vor der Verwendung nochmals destilliert (Sdp. 70 °C bei ca. 75 mbar); das käufliche TfSiMe₃ war rotbraun, das destillierte farblos.

ⁱ Die Reaktion von Natriumacetat mit TMSCl verlief im Vergleich zur TFASiMe₃-Synthese sehr heftig ab.

4.1.1 Bis(trimethylsilyl)oxalat ($\text{Ox}(\text{SiMe}_3)_2$)

Reaktionsgleichung

Abb. 4-1: Reaktionsgleichung der $\text{Ox}(\text{SiMe}_3)_2$ -Synthese

Durchführung

Die Synthese erfolgte nach Ref. ^[187] aus Oxalsäure und Chlortrimethylsilan (TMSCl) in 1,2-Dichlorethan (DCE). Dazu wurden 182 g (2,02 mol) Oxalsäure (*Fluka*, 99 %, wasserfrei), 450 ml DCE (*Riedel-de Haën*, puriss. p. a.) und ca. 520 g (600 ml, 4,79 mol, 118 %) Chlortrimethylsilan (*Merck*, z. S.) in einen 2-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler gegeben. Unter Rühren wurde bei ca. 70 °C über Nacht refluxiert, wobei anfangs eine sehr starke Gasentwicklung (HCl) auftrat. Am nächsten Tag war die Gasentwicklung beendet, so dass noch zwei weitere Tage bei 90 °C refluxiert wurde, bis sich der Feststoff nahezu komplett gelöst hatte und die erneut auftretende Gasentwicklung wieder beendet war.ⁱ

Schließlich wurde das DCE sowie überschüssiges TMSCl bei ca. 120 °C möglichst komplett abdestilliert und am Schluss bei ÖV / RT die letzten Reste abgezogen. Das Rohprodukt (Smp. ca. 65 °C) wurde dann bei ca. 95 °C / 10 mbar einer Feststoffdestillation unterworfen und man erhält einen farblosen, klaren Feststoff.

Es zeigte sich allerdings, dass während der Feststoffdestillation Zersetzung auftritt. So enthält das „Destillat“ schätzungsweise ca. 5 – 10 % Oxalsäure, dies ist u. a. erkennbar an den langen Kristallnadeln, die sich während der Feststoffdestillation in der Vorlage abscheiden und die höchstwahrscheinlich aus Oxalsäure bestehen, die in die Vorlage sublimiert. Da sich das $\text{Ox}(\text{SiMe}_3)_2$ in n-Pentan als sehr gut löslich erwies, während Oxalsäure darin kaum löslich ist,^[188] wurde daher das Produkt in n-Pentan (*Acros*, p. a.,

ⁱ Die beiden COOH-Gruppen der Oxalsäure reagieren unterschiedlich schnell mit TMSCl. Nach dem Rühren über Nacht bei 70 °C hatte sich das Feststoffvolumen zunächst erhöht, da das Mono(trimethylsilyl)oxalat in DCE wohl auch schwerlöslich ist und erst das Bis(trimethylsilyl)oxalat gelöst wird.

H₂O-Gehalt ca. 20 ppm) gelöst und dann über eine Fritte filtriert, um die Oxalsäure zu entfernen. Durch Abziehen des n-Pentans wurde dann das reine Ox(SiMe₃)₂ erhalten.

Ergebnis: ca. 400 g Bis(trimethylsilyl)oxalat, Ausbeute 85 %. Farbloser Feststoff, NMR-rein. Smp. ca. 65 °C, Sdp. ca. 95 °C bei ca. 10 mbar (Lit: Smp. 56 °C, Sdp. 91 °C / 10 torr^[187]).

Bei der weiteren Handhabung des Ox(SiMe₃)₂ zeigte sich jedoch, dass es als Feststoff anscheinend nicht völlig stabil ist. So löst sich frisch aus n-Pentan gewonnenes Ox(SiMe₃)₂ in n-Pentan wieder vollständig auf, während nach bereits relativ kurzer Zeit meist etwas unlöslicher Rückstand verbleibt. Wird das Ox(SiMe₃)₂ am ÖV bei RT länger getrocknet, ist dieser Effekt deutlich stärker ausgeprägt, vermutlich ist die Zersetzung im Vakuum beschleunigt. Der gleiche Effekt wurde bei mehreren Versuchen beobachtet, gemäß Ref. ^[189] aus n-Pentan umzukristallisieren. Hierbei trat jedes Mal wieder unlöslicher Rückstand auf. Da das n-Pentan mit ca. 20 ppm Wasser ziemlich trocken war, ist nicht davon auszugehen, dass Hydrolyse das Problem verursachte, zumal der gleiche Effekt auch mit über Molsieb 3 Å getrocknetem CDCl₃ auftrat. Daher wurde das Ox(SiMe₃)₂ in Lösung in n-Pentan aufbewahrt (bei RT nahezu gesättigte Lösung, Gehalt ca. 37 – 38 %) und erst unmittelbar vor der Verwendung eine entsprechende Menge Ox(SiMe₃)₂ isoliert und dieses nur kurz am Vakuum getrocknet.

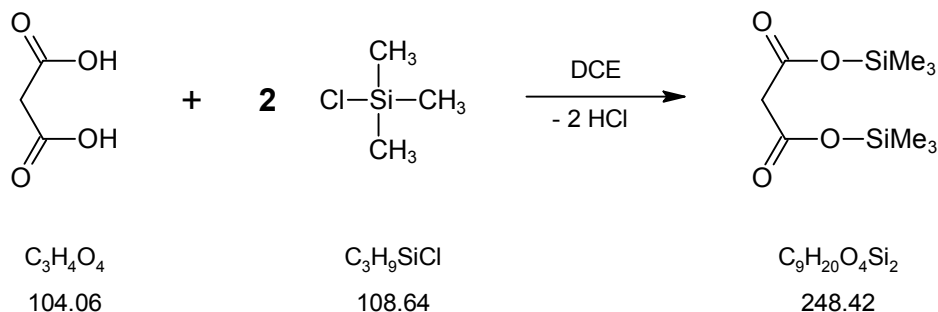
Analytik

NMR: δ ([ppm], CDCl₃): ¹H: 0,32 (s, 18 H). ¹³C{¹H}: 0,0; 158,8. ²⁹Si{¹H}: 29,2 (s). ²⁹Si: 29,2 (octⁱ, ²J_{Si-H} = 7,1 Hz).

ⁱ Theoretisch ein Dezett, allerdings war für die zwei schwächsten Peaks davon das Signal-Rausch-Verhältnis zu schwach.

4.1.2 Bis(trimethylsilyl)malonat (Ma(SiMe₃)₂)

Reaktionsgleichung

Abb. 4-2: Reaktionsgleichung der Ma(SiMe₃)₂-Synthese

Durchführung

Die Synthese erfolgte nach Ref. ^[187] aus Malonsäure und Chlortrimethylsilan in 1,2-Dichlorethan (DCE). Dazu wurden 104,1 g (1,00 mol) Malonsäure (*Merck*, z. S.), 350 ml DCE (*Riedel-de Haën*, puriss. p. a.) und ca. 300 g (2,76 mol, 138 %) Chlortrimethylsilan (*Merck*, z. S.) in einen 1-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler gegeben. Unter Rühren wurde bei ca. 70 °C über Nacht refluxiert, dabei trat anfangs eine starke Gasentwicklung (HCl) auf, die über Nacht deutlich abnahm. Am nächsten Tag wurde die Temperatur auf 90 °C erhöht und bei dieser Temperatur über Nacht weiter refluxiert, bis der Feststoff komplett gelöst und die erneut kräftige Gasentwicklung wieder beendet war.ⁱ Schließlich wurde das DCE sowie überschüssiges TMSCl bei ca. 120 °C möglichst komplett abdestilliert und der leicht ölige, gelbliche Rückstand am Membranpumpenvakuum (ca. 11 mbar) über eine 30-cm-Vigreuxkolonne langsam fraktionierend destilliert.

Ergebnis: 152,5 g Bis(trimethylsilyl)malonat, Ausbeute 61 %. Klare, farblose Flüssigkeit, NMR-rein, Sdp. 91 °C bei ca. 11 mbar (Lit: 95 °C / 12 torr^[187]).

Analytik

NMR: δ ([ppm], CDCl_3): ^1H : 0,20 (s, 18 H); 3,23 (s, 2 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 0,0; 45,2; 167,3. $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$: 24,7 (s). ^{29}Si : 24,7 (octⁱⁱ, $^2J_{\text{Si-H}} = 6,7$ Hz).

ⁱ Die beiden COOH-Gruppen der Malonsäure reagieren unterschiedlich schnell mit TMSCl. Um Decarboxylierung zu verringern, wurde die erste COOH-Gruppe daher bei geringerer Temperatur silyliert.

ⁱⁱ Theoretisch ein Dezett, allerdings war für die zwei schwächsten Peaks davon das Signal-Rausch-Verhältnis zu schwach.

4.1.3 Bis(trimethylsilyl)lactat (Lac(SiMe₃)₂)

Freie Milchsäure ist nicht in wasserfreier Form erhältlich, sondern nur in wässriger Lösung. Sie kann auch kaum rein isoliert werden, da hierbei Kondensation zu Dilactiden und Polylactiden auftreten würde.^[190] Daher wurde als Edukt für die Reaktion mit TMSCl Lithiumlactat gewählt, das im Gegensatz zu Natriumlactat in wasserfreier Form verfügbar ist. Daraus wurde in Analogie zu Ox(SiMe₃)₂ (4.1.1) bzw. TFASiMe₃ (4.1.4) das Bis(trimethylsilyl)lactat hergestellt.

Reaktionsgleichung

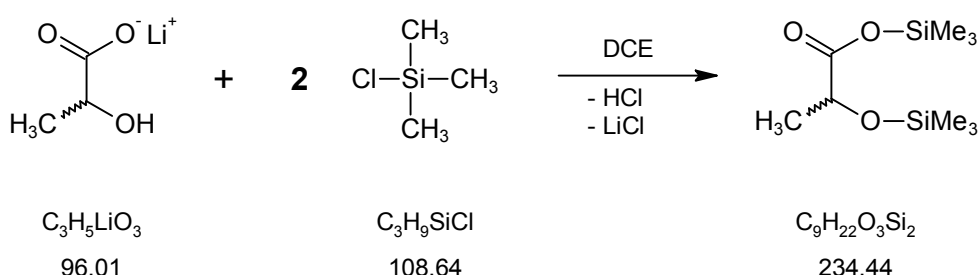


Abb. 4-3: Reaktionsgleichung der Lac(SiMe₃)₂-Synthese

Durchführung

99,3 g (1 mol) Lithiumlactat (*Fluka*, 96 %), 300 ml DCE (*Riedel-de Haën*, puriss. p. a.) und 256 g (2,36 mol, 118 %) Chlortrimethylsilan (*Merck*, z. S.) wurden nacheinander in einen 1-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler gegeben und dann unter Rühren auf ca. 80 °C erwärmt, wobei anfangs deutliche Gasentwicklung auftrat. Nach einer Stunde wurden nochmals 50 ml TMSCl zugegebenⁱ, und dann für eine Woche bei ca. 90 °C refluxiert. Dabei nahm die Menge an suspendiertem Feststoff deutlich abⁱⁱ. Schließlich wurde der Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert und vom Filtrat das DCE und überschüssiges TMSCl möglichst vollständig bei ca. 120 °C abdestilliert. Dabei bildet sich nochmals etwas Niederschlag, der abfiltriert wurde.

Das gelbliche Rohprodukt wurde dann zweimal am Membranpumpenvakuum (ca. 10 mbar) über eine 30-cm-Vigreuxkolonne langsam fraktionierend destilliert. Dabei

ⁱ Aus der Suspension des talkumartigen, schuppigen Lithiumlactats wurde rasch eine eher milchige Suspension, was zusammen mit der Tatsache, dass bei 80 °C kein Refluxieren auftrat (Sdp. TMSCl 57 °C), die Vermutung nahelegt, dass die Reaktion der Lithiumalkoholat-Funktionalität mit dem TMSCl zu LiCl und dem TMS-Ether schon während des Erwärmens erfolgte. Vgl. auch 4.1.4.

ⁱⁱ Auflösen des Produkts, vgl. Ox(SiMe₃)₂ (4.1.1) bzw. Ma(SiMe₃)₂ (4.1.2), LiCl bleibt schließlich übrig.

war allerdings keine Trennung in eindeutige Fraktionen möglich; das reinste Produkt wurde jeweils am Schluss der Destillation erhalten.

Ergebnis: 157,6 g Bis(trimethylsilyl)malonat, Ausbeute 67 %. Klare, farblose Flüssigkeit, Sdp. 64 – 67 °C bei ca. 10 mbar. Das Produkt ist vermutlich nicht langfristig lagerstabil, da sich bei einer ^1H - und ^{13}C -NMR-Kontrolle der Reinheit nach einigen Monaten erneut einige zusätzliche Peaks unbekannter Zuordnung zeigten, wie sie auch im undestillierten Rohprodukt auftraten.

Analytik

NMR: δ ([ppm], CDCl_3): ^1H : 0,00 (s, 9 H); 0,16 (s, 9 H); 1,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, 3 H); 4,11 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, 3 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: -0,3; 0,0; 21,3; 68,5; 174,5. $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$: 18,1 (s); 24,3 (s). ^{29}Si : 18,1 (m, = d octⁱ, $^2J_{\text{Si-H}} = 6,6$ Hz, $^3J_{\text{Si-H}} = 3,3$ Hz (?)); 24,3 (octⁱⁱ, $^2J_{\text{Si-H}} = 7,1$ Hz).

4.1.4 Trimethylsilyltrifluoracetat (TFASiMe_3)

Reaktionsgleichung

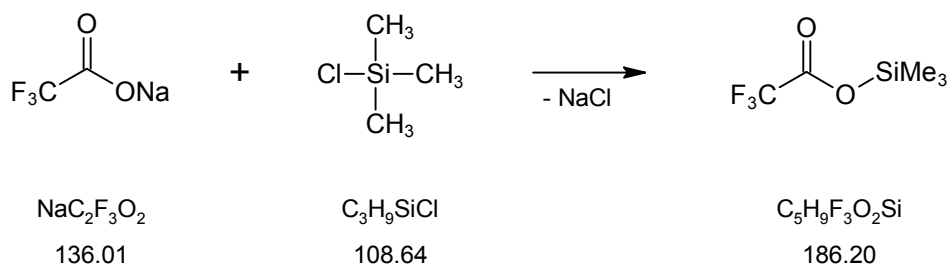


Abb. 4-4: Reaktionsgleichung der TFASiMe_3 -Synthese

Durchführung

Die Synthese erfolgt am besten in Substanz aus trockenem Natriumtrifluoracetat und Chlortrimethylsilan in leichtem Unterschuss, da die destillative Trennung des Trimethylsilyltrifluoracetats von etwaigen Verunreinigungen (Chlortrimethylsilan-Überschuss, Trifluoressigsäure, DCE, Bis(trimethylsilyl)ether) aufgrund der nahe beieinander liegenden Siedepunkte kaum möglich ist.

199 g (1,46 mol) Natriumtrifluoracetat (*Merck*, 98 %, wasserfreiⁱⁱⁱ) wurden in einem 1-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler vorgelegt, 158 g (185 ml, 1,45 mol,

ⁱ Vermutlich Dublett aus Dezetts, allerdings war für die schwächsten Peaks das S/N Verhältnis zu klein.

ⁱⁱ Theoretisch ein Dezett, allerdings war für die zwei schwächsten Peaks das S/N Verhältnis zu klein.

ⁱⁱⁱ Das käufliche Natriumtrifluoracetat war feucht (ca. 3,5 g H_2O auf 200 g NaTFA .) und musste daher in einer evakuierten Trockenpistole mit P_2O_5 (*Merck Siccapent*) getrocknet werden. Andernfalls würden, wie ein vorangegangener Versuch gezeigt hat, Trifluoressigsäure und Bis(trimethylsilyl)ether als Verunreinigungen entstehen, die sich destillativ vom Produkt nicht vollständig abtrennen lassen.

99,5 %) Chlortrimethylsilan (*Merck*, z. S.) hinzugefügt, allmählich bis auf ca. 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur das Gemisch zwei Tage gerührt.ⁱ Dabei entstand eine äußerst feine, milchartige Suspension von NaCl in TFASiMe₃, von der offensichtlich weder durch Filtrieren noch durch Abdekantieren das NaCl vom Produkt abgetrennt werden kann. Daher wurde dann das TFASiMe₃ direkt aus dem Gemisch abdestilliert, wobei durch Anlegen von leichtem Unterdruck zum Ende der Destillation noch restliches TFASiMe₃ vom NaCl-Rückstand abgezogen wurde.

Ergebnis: 240 g TFASiMe₃, Ausbeute 88 %. Klare farblose Flüssigkeit, NMR-rein, Siedepunkt ca. 88 °C (Lit: 90 °C / 760 torr,^[191] 87 – 90 °C / 760 torr^[192]).

Analytik

NMR: δ ([ppm], CDCl₃): ¹H: 0,33 (s, 9 H). ¹³C{¹H}: 0,0; 115,5 (q, ¹J_{C-F} = 286 Hz); 157,6 (q, ²J_{C-F} = 42 Hz). ¹⁹F: –77,0 (s). ²⁹Si{¹H}: 33,0 (s). ²⁹Si: 33,0 (octⁱⁱ, ²J_{Si-H} = 7,0 Hz).

4.1.5 Trimethylsilylacetat (AcSiMe₃),

Trimethylsilyltriflat (TfSiMe₃) – NMR-Analytik

NMR-Analytik Trimethylsilylacetat (AcSiMe₃, Alfa Aesar)

NMR: δ ([ppm], CDCl₃): ¹H: 0,15 (s, 9 H); 1,91 (s, 3 H). ¹³C{¹H}: 0,0; 23,0; 171,9. ²⁹Si{¹H}: 22,6 (s). ²⁹Si: 22,6 (octⁱⁱ, ²J_{Si-H} = 6,9 Hz).

NMR-Analytik von Trimethylsilyltriflat (TfSiMe₃, Fluorochem, destilliert)

NMR: δ ([ppm], CDCl₃): ¹H: 0,43 (s, 9 H). ¹³C{¹H}: 0,0; 118,5 (q, ¹J_{C-F} = 317 Hz). ¹⁹F: –78,1 (s). ²⁹Si{¹H}: 43,1 (s). ²⁹Si: 43,1 (octⁱⁱ, ²J_{Si-H} = 7,0 Hz).

ⁱ Obwohl der Sdp. des TMSi ca. 57 °C beträgt, refluxiert das Gemisch von Anfang an auch bei ca. 90 °C nicht. Dies deutet darauf hin, dass die Abreaktion zum TFASiMe₃ ziemlich rasch erfolgt.

ⁱⁱ Theoretisch ein Dezett, allerdings war für die zwei schwächsten Peaks das S/N Verhältnis zu klein.

4.2 Klassische Ionic Liquids

Anmerkungen zu den Synthesen der Ionic Liquids:

Die Salze [EMIM]Br, [EMIM]Cl und [BMIM]Cl zählen zwar gemäß der gängigen Definition zu den ILs, dienen hier allerdings lediglich als Edukte zur Synthese der RTILs [EMIM][BF₄], [EMIM][DCA], [EMIM][NTf₂] und [BMIM][BF₄].

Die Synthesen der verschiedenen gängigen ILs verlaufen prinzipiell alle nahezu quantitativ. Die erreichbaren praktischen Ausbeuten bei den festen Salzen, die durch Umkristallisieren gereinigt werden, hängen wesentlich von der sukzessiven Aufarbeitung der Mutterlaugen beim Umkristallisieren ab. Die Ausbeute der ersten „Reinfraktion“ beträgt dabei ca. 50 – 60 %, weiteres Produkt kann durch die nachfolgende Aufarbeitung der Mutterlauge erhalten werden, so dass prinzipiell Gesamtausbeuten bis zu 90 % möglich sind. Die fertigen ILs werden (fein zerkleinert bzw. unter Rühren) am Hochvakuum ($\approx 10^{-6}$ mbar) oder mittels einer am ÖV evakuierten Trockenpistole mit Phosphorpentoxid (*Merck Siccapent*) getrocknet, um einen Wassergehalt von unter 100 ppm zu erreichen. Die Trocknung mit Phosphorpentoxid lieferte mit weniger Aufwand bzgl. des Wassergehaltes die besseren Ergebnisse.

4.2.1 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIM]Cl)

Reaktionsgleichung

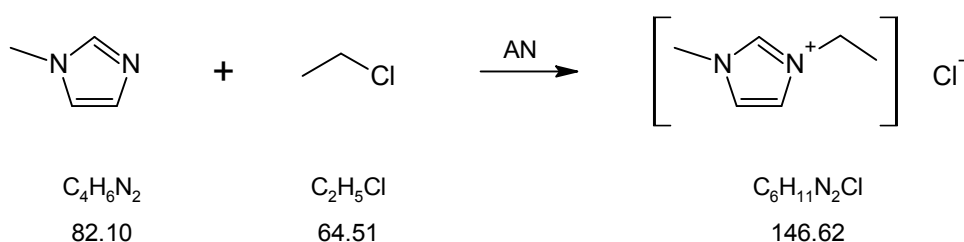


Abb. 4-5: Reaktionsgleichung der [EMIM]Cl-Synthese

Durchführung

Die Reaktion wird prinzipiell wie in Ref. ^[149,193,194] durchgeführt. 689 g (8,39 mol) 1-Methylimidazol wurde zusammen mit ca. 500 ml AN in einem 4 l-Kolben mit Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Blasenähler vorgelegt, auf 75 °C erwärmt und dann langsam Ethylchlorid (*Fluka*, z. S.) eingeleitet. Die Gaseinleitung wurde solange

fortgeführt, bis ein Umsatz von ca. 90 % erreicht wurde (Kontrolle durch ^1H -NMR). Anschließend wurde das [EMIM]Cl dann mehrfach aus AN umkristallisiert, bis es in konzentrierter Lösung farblos und als Feststoff völlig geruchlos (d. h. frei von 1-Methylimidazol) war.

Die Reaktion verlief anfangs, ähnlich wie in Ref. ^[193] beschrieben, äußerst schleppend.ⁱ Problematisch war offensichtlich die geringe Absorption des Ethylchlorids in der Reaktionslösung, was dazu führte, dass anfangs der Großteil des Ethylchlorids verloren ging. Ab dem 13. Tag (Umsatz: 41 %), trat dann jedoch innerhalb weniger Stunden ohne ersichtlichen Grund eine deutliche Verbesserung der Ethylchloridaufnahme in der Lösung auf. Der Gasstrom musste mehrfach erhöht werden, um ein Zurücksteigen der Lösung in die Ethylchlorid-Bombe zu vermeiden, das Ethylchlorid wurde dennoch nahezu vollständig in der Lösung gelöst. Folglich kam es zu einer Beschleunigung der Reaktion, nach weiteren 9 Tagen war ein Umsatz von 90 % erreicht und die Reaktion wurde beendet.

Das Rohprodukt wurde nun aufgearbeitet, indem es nach Abziehen von etwas AN dreibis fünfmals aus AN umkristallisiert wurde, bis das [EMIM]Cl in konzentrierter Lösung farblos und als Feststoff völlig geruchlos, d. h. frei von 1-Methylimidazol-Spuren, war. Schließlich wurde das erhaltene [EMIM]Cl fein gepulvert für fünf Tage am HV getrocknet.ⁱⁱ

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN- d_3): ^1H : 1,36 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 3 H); 3,88 (s, 3 H); 4,24 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 2 H); 7,77 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 7,88 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 10,15 (s, 1 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 14,3; 35,0; 43,8; 121,4; 122,9; 136,6. **Wassergehalt:** 56 ppm.

ⁱ Die Analyse der verschiedenen NMR-Spektren zur Umsatzbestimmung zeigte, dass bis zur Reaktionsbeschleunigung kein Ethylchlorid in den NMR-Spektren nachweisbar war, offensichtlich war somit zunächst die Ethylchlorid-Absorption der limitierende Faktor. Der einzige erkennbare Unterschied zur Durchführung in Ref. ^[149] war, dass hier der Blasenähler mit Öl statt Quecksilber gefüllt war und somit ein geringerer Überdruck in der Apparatur vorherrschte.

ⁱⁱ Beim Umkristallisieren ist meist der Einsatz von Impfkristallen nötig. Man erhält dann einige Zentimeter große, klare farblose Kristalle. Es ist daher zweckmäßig, zum Schluss diese nochmals in AN zu lösen, um dann durch rasches Abziehen des Lösungsmittels am Vakuum ein feines farbloses Pulver zu erhalten.

4.2.2 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ([EMIM]Br)

[EMIM]Br ist deutlich leichter und schneller herstellbar als [EMIM]Cl, da das Ethylbromid im Gegensatz zum Ethylchlorid bei RT flüssig ist. Aufgrund des deutlich höheren Aufwands bei der [EMIM]Cl-Synthese wurde daher bei der Synthese anderer ILs auf [EMIM]⁺-Basis das [EMIM]Cl möglichst durch das [EMIM]Br ersetzt.

Reaktionsgleichung

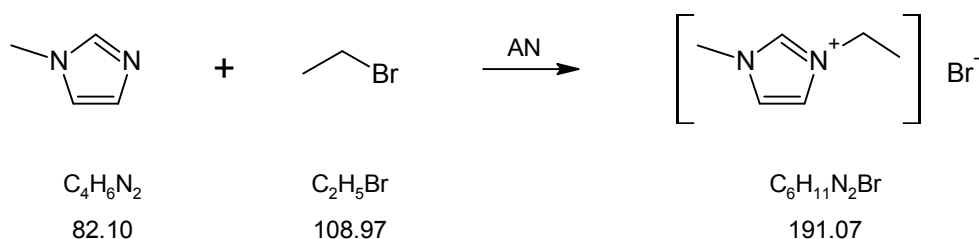


Abb. 4-6: Reaktionsgleichung der [EMIM]Br-Synthese

Durchführung

In einem 2-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler wurden 493 g (6,00 mol) 1-Methylimidazol und ca. 400 ml AN vorgelegt und in einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurden 700 g (6,42 mol, 107 %) frisch destilliertes Ethylbromid (*Merck*, z. S.) dazugegeben und das Gemisch im auftauenden Eisbad über Nacht gerührt.ⁱ Am nächsten Tag wurde der Ansatz noch einige Stunden bei 50 °C gerührt, um Vollumsatz sicherzustellen.

Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt wie beim [EMIM]Cl, siehe 4.2.1. Das Endprodukt wurde mittels einer Trockenpistole bei ÖV über P₂O₅ (Siccapent, *Merck*) getrocknet.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,38 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3 H); 3,88 (s, 3 H); 4,25 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,66 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 7,76 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 9,69 (s, 1 H). ¹³C{H}: 14,0; 35,0; 43,7; 121,1; 122,5; 135,7. **Wassergehalt:** 13 ppm.

ⁱ Nach Anspringen der Reaktion verläuft diese u. U. stark exotherm, daher ist ein effektiver Kühler nötig.

4.2.3 1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid ([PMIM]I)

Reaktionsgleichung

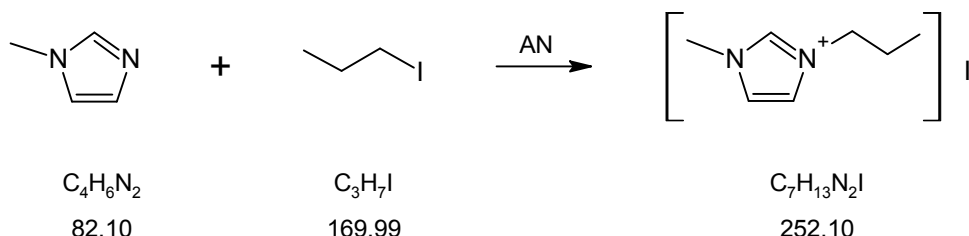


Abb. 4-7: Reaktionsgleichung der [PMIM]I-Synthese

Durchführung

Um ein möglichst reines, farbloses Produkt zu erhalten, wird die Reaktion unter striktem Lichtausschluss und bei unter 45 °C durchgeführt.

49,3 g (600 mmol) 1-Methylimidazol und ca. 75 ml AN wurden in einem 250-ml-Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler vorgelegt und anschließend 63,5 ml (110,5 g, 650 mmol, 108 %) 1-Iodpropan mit einer Messpipette hinzugefügt und das Gemisch über Nacht bei ca. 40 – 45 °C gerührt. Am nächsten Tag war das 1-Methylimidazol vollständig umgesetzt (¹H-NMR) und das AN wurde am ÖV abgezogen. Das klare, leicht gelbe Produkt wurde am HV bei 50 °C für 5 Tage getrocknet.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 0,84 (t, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, 3 H); 1,82 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 3,88 (s, 3 H); 4,17 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,52 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 7,60 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 9,16 (s, 1 H). ¹³C{H}: 8,8; 22,1; 35,2; 49,7; 121,2; 122,4; 135,2.

Wassergehalt: 57 ppm.

4.2.4 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ([BMIM]Cl)

Reaktionsgleichung

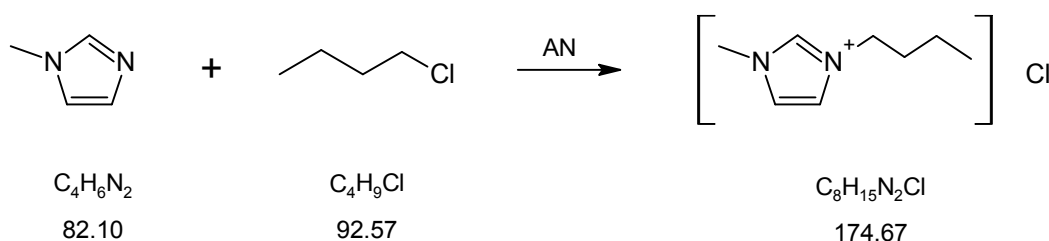


Abb. 4-8: Reaktionsgleichung der [BMIM]Cl-Synthese

Durchführung

In einen 2-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler wurden 534 g (6,50 mol) 1-Methylimidazol, knapp 700 ml AN und 620 g (6,70 mol, 103 %) 1-Butylchlorid (*Merck*, z. S.) gegeben und der Ansatz bei 80 °C für 9 Tage gerührt, bis der Umsatz 95 % betrug (Kontrolle per ^1H NMR).

Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt wie beim [EMIM]Br, siehe 4.2.2.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN- d_3): ^1H : 0,77 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 3 H); 1,16 (m, 2 H); 1,72 (m, 2 H); 3,88 (s, 3 H); 4,21 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 2 H); 7,82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 7,88 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 10,20 (s, 1 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 12,1; 18,2; 31,0; 34,9; 48,0; 121,6; 122,8; 136,7. **Wassergehalt:** 15 ppm.

4.2.5 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid ([EMIM][DCA])

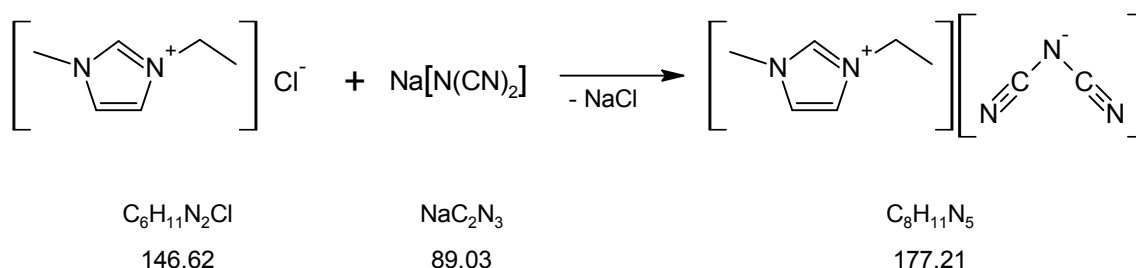
Reaktionsgleichung

Abb. 4-9: Reaktionsgleichung der [EMIM][DCA]-Synthese

Durchführung

100,0 g (682 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und 61,4 g (690 mmol, 101 %) Natriumdicyanamid (*Fluka*, > 96 %, aus Methanol umkristallisiert^[193]) wurden für einige Stunden bei 80 – 90 °C und dann über Nacht bei ca. 50 °C gerührt. Der dabei entstandene NaCl-Niederschlag wurde über eine G4-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wurde mit ca. 650 ml trockenem DCM versetzt und über Nacht in den Gefrierschrank gestellt.ⁱ Der

ⁱ Zuvor wurde das Rohprodukt auf die gleiche Weise mit getrocknetem Aceton behandelt (vgl. Ref. ^[193]) und der dabei entstandene Niederschlag abfiltriert. Um zu prüfen, ob in DCM die Verunreinigungen schlechter löslich sind, wurde die Fällung mit DCM wiederholt, wodurch nochmals eine vergleichbare Menge Niederschlag erhalten wurde. Die Reinigung von [EMIM][DCA] erfolgt daher besser mit DCM, wobei die vorherige Trocknung des DCMs wie bei [EMIM][BF₄] noch bessere Ergebnisse erbringen sollte.

dabei entstandene feine Niederschlag wurde über eine G4-Fritte abfiltriert, dann das DCM am ÖV bei 40 °C abgezogen und das Produkt für 5 Tage am HV getrocknet.

Ergebnis: 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid in nahezu quantitativer Ausbeute, klare farblose Flüssigkeit, NMR-rein.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN- d_3): ^1H : 1,44 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 3 H); 3,83 (s, 3 H); 4,17 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 2 H); 7,38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,7$ Hz, 1 H); 7,44 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,7$ Hz, 1 H); 8,62 (s, 1 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 14,2; 35,4; 44,4; 119,2; 121,6; 123,2; 135,5.

Wassergehalt: < 20 ppm. **Chloridgehalt:** ≈ 900 ppm.ⁱ

4.2.6 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)amidⁱⁱ ([EMIM][NTf₂])

Reaktionsgleichung

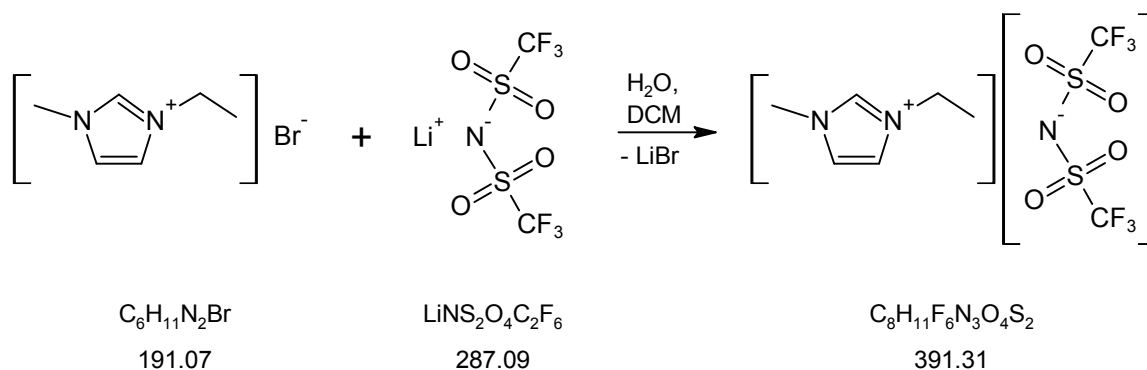


Abb. 4-10: Reaktionsgleichung der [EMIM][NTf₂]-Synthese

Durchführung

Das [EMIM][NTf₂] ist im Gegensatz zu [EMIM][BF₄] so hydrophob, dass es mit Wasser nicht mischbar ist und daher die Metathese bequem und in hoher Reinheit durch Extraktion aus wässriger Lösung erfolgen kann.

57,32 g (300 mmol) [EMIM]Br und 86,99 g (303 mmol, 101 %) Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)amid (3M, electrochemical grade) wurden in einem Kolben zusammengegeben, 60 ml Wasser hinzugefügt und für ca. eine Stunde gerührt, bis das Li[NTf₂] komplett gelöst war und beim Stehenlassen zwei klare Phasen vorlagen. Die

ⁱ Mein Dank gilt Herrn Berghausen vom Institut für Analytische Chemie, Uni Regensburg, für die Messung an einem Biotronic Ionenchromatographen (Program Unit IC BT 0111, Conductivity Detector BT 0330, HPLC Pump Unit BT 0512, Säule: Eppendorf Anionentrennsäule BT XI AN-P).

ⁱⁱ Name und Abkürzung für dieses Anion sind in der Literatur bisher uneinheitlich, siehe Ref. [195].

obere, wässrige Phase wurde mit DCM fünfmal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt, dann die untere IL-Phase mit dem DCM vereinigt und die DCM-Lösung fünfmal mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt.ⁱ Anschließend wurde die [EMIM][NTf₂]-DCM-Lösung über Nacht mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, filtriert, dann das DCM am Vakuum abgezogen und das Produkt schließlich über Nacht am ÖV bei 80 °C getrocknet.

Ergebnis: 110 g 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)amid, Ausbeute 94 %, klare farblose Flüssigkeit, NMR-rein.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,45 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3 H); 3,83 (s, 3 H); 4,17 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,34 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 7,40 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,43 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 14,2; 35,5; 44,6; 119,7 (q, ¹J_{13C-F} = 321 Hz); 121,7; 123,4; 135,4. ¹⁹F: -78,8 (s). **Wassergehalt:** 23 ppm. **Bromidgehalt:** Test auf Br⁻ mit konz. AgNO₃-Lsg. negativ.

4.2.7 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([EMIM][BF₄])

Reaktionsgleichung

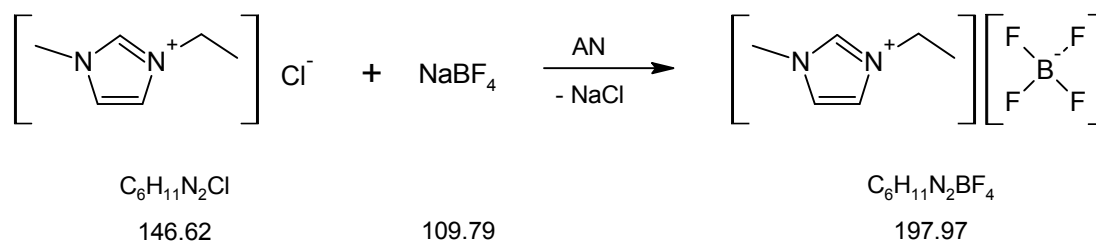


Abb. 4-11: Reaktionsgleichung der [EMIM][BF₄]-Synthese

Durchführung

Im Gegensatz zum [BMIM][BF₄] ist [EMIM][BF₄] so hydrophil, dass es nicht aus wässriger Lösung hergestellt werden kann.ⁱⁱ Als Edukt wurde [EMIM]Cl anstelle von

ⁱ Der Chloridgehalt des Waschwassers wurde mit konzentrierter Silbernitratlösung überprüft, ab dem vierten Mal Waschen war kein Bromid mehr nachweisbar.

ⁱⁱ Versuche, mit einigen tausend ppm Br⁻ verunreinigtes [EMIM][BF₄] durch Extraktion mit DCM aus wässriger Lösung in einem Flüssig-Flüssig-Extraktor zu reinigen, verliefen langsam mit mäßigen Ausbeuten. Gleichwohl wurde der Br⁻-Gehalt im extrahierten [EMIM][BF₄] deutlich gesenkt, es zeigte trotz des langen Wasserkontakts im ¹¹B-NMR keine Signale von Hydrolyse-Produkten, da diese vermutlich in wässriger Phase verblieben. Die Extraktion aus Wasser erscheint insgesamt jedoch unpraktikabel.

[EMIM]Br verwendet, da die Löslichkeit von NaCl in AN im Vergleich zu NaBr deutlich geringer ist.^{[196]i}

In einem 2-l-Kolben wurden 440 g (3,00 mol) [EMIM]Cl in 1,2 l Acetonitril (*Carl-Roth*, 99,9 %, < 10 ppm H₂O) gelöst und dann 340 g (3,10 mol) fein gepulvertes NaBF₄ (*Riedel-de Haën*, > 98 %) dazugegeben. Das Gemisch färbte sich sofort gelb. Anschließend wurde für ca. eine Woche bei RT gerührt, bis die Lösung wieder komplett farblos geworden war. Anschließend wurde über eine G4-Fritte filtriert, der Rückstand mit AN nochmals nachgewaschen und dann von der Lösung das AN bei 70 °C / ÖV komplett abgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit ca. 1,5 l getrocknetem DCM versetzt und über Nacht im Gefrierschrank aufbewahrt, um restliches NaCl und NaBF₄ möglichst komplett auszufällen. Nach erneutem Filtrieren wurde dann das DCM abdestilliert und schließlich das fertige [EMIM][BF₄] bei 60 °C / ÖV über Nacht vom restlichen DCM befreit.

Ergebnis: 552,5 g 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat, Ausbeute 93 %, klare farblose Flüssigkeit, NMR-rein.

Analytik

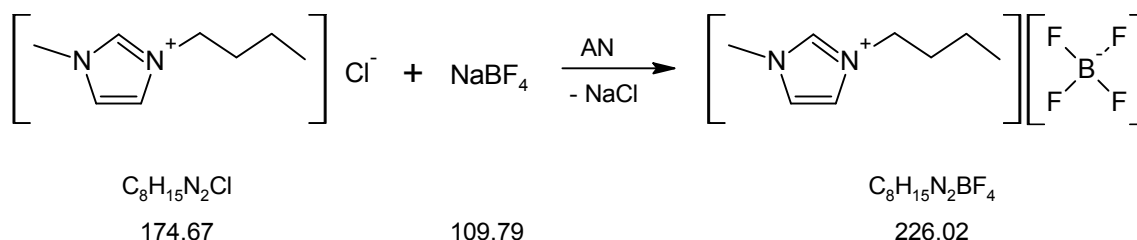
NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,44 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3 H); 3,82 (s, 3 H); 4,17 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,37 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 7,42 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,51 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 14,3; 35,4; 44,5; 21,7; 123,4; 135,7. ¹⁹F: -149,6 (s, ¹⁰BF₄⁻); -149,7 (s, ¹¹BF₄⁻). ¹¹B: -0,47. **Wassergehalt:** 23 ppm. **Chloridgehalt:** 26 ppm.

ⁱ Es zeigte sich zudem bei einigen Testversuchen, dass das NaBF₄ je nach Hersteller/Charge mit Bromid-Salzen zu einer Orange-Färbung des Produkts führte, während das gleiche NaBF₄ mit analogen Chlorid-Salzen kaum eine Verfärbung ergab. Es hat sich dabei aber auch gezeigt, dass es ebenso NaBF₄-Chargen gibt, die mit Bromid-Salzen ebenfalls keine deutliche Verfärbung ergeben.

Versuche, das NaBF₄ durch Umkristallisation aus Wasser/Ethanol bzw. Methanol zu reinigen, wurden nicht weiter fortgeführt, nachdem sich zeigte, dass dabei in nennenswertem Maße Hydrolyse bzw. Methanolyse von BF₄⁻ erfolgt (starkes Anätzen der Glaskolben durch das freiwerdende Fluorid).

4.2.8 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMIM][BF₄])

Reaktionsgleichung

Abb. 4-12: Reaktionsgleichung der [BMIM][BF₄]-Synthese

Durchführung

In einem 4-l-Kolben wurden 962 g (5,51 mol) [BMIM]Cl in ca. 1,3 l Wasser gelöst und in einem zweiten Kolben 610 g (5,56 mol, 101 %) NaBF₄ (*Riedel-de Haën*, > 98 %) in 0,7 l Wasser gelöst. Nachdem beide Lösungen wieder Raumtemperatur erreicht hatten, wurde die NaBF₄-Lösung zur [BMIM]Cl-Lösung gegeben, das dann zweiphasige Gemisch für ca. eine Stunde kräftig gerührt und dann die zwei Phasen getrennt und einzeln aufgearbeitet.ⁱ Die wässrige Oberphase (ca. 2 l) wurde in drei Portionen in einem 1-l-Scheidetrichter mit je ca. 220 ml Dichlormethan (DCM) ausgeschüttelt, die [BMIM][BF₄]-Phase (ca. 1 l) in zwei Portionen mit je ca. 650 ml DCM extrahiert. Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt und erneut in drei Portionen je viermal mit ca. 50 – 70 ml DCM ausgeschüttelt. Dann wurden alle erhaltenen DCM-Lösungen vereinigt und anschließend auf drei Portionen jeweils fünfmal mit 50 – 70 ml Wasser gewaschen.ⁱⁱ Die gesammelte [BMIM][BF₄]-DCM-Lösung wurde dann über Nacht mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, filtriert und dann das DCM abrotiert und schließlich am ÖV bei 80 °C vollständig entfernt. Nach erneuter Filtration über eine G4-Fritte wurde das [BMIM][BF₄] am HV unter Rühren getrocknet.

Ergebnis: 1007 g 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat, Ausbeute 81 %, klare farblose Flüssigkeit, NMR-rein.

ⁱ Die Unterphase besteht hauptsächlich aus [BMIM][BF₄] mit etwas Wasser, bei der Oberphase ist es umgekehrt, sie enthält auch den Großteil des NaCl. Zunächst wird das [BMIM][BF₄] möglichst vollständig in DCM extrahiert und dann die DCM-Lösung mit wenig Wasser chloridfrei gewaschen.

ⁱⁱ Der Chloridgehalt des Waschwasser wurde mit konzentrierter Silbernitratlösung überprüft, ab dem vierten Mal Waschen war kein Chlorid mehr nachweisbar.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN- d_3): ^1H : 0,90 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 3 H); 1,21 (m, 2 H); 1,78 (m, 2 H); 3,82 (s, 3 H); 4,13 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 2 H); 7,38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 7,42 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 8,52 (s, 1 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 12,5; 18,7; 31,3; 35,5; 48,9; 122,0; 123,4; 135,9. ^{19}F : -149,4 (s, $^{10}\text{BF}_4^-$); -149,5 (s, $^{11}\text{BF}_4^-$). ^{11}B : -0,45.

Wassergehalt: 39 ppm. **Chloridgehalt:** 20 ppm.

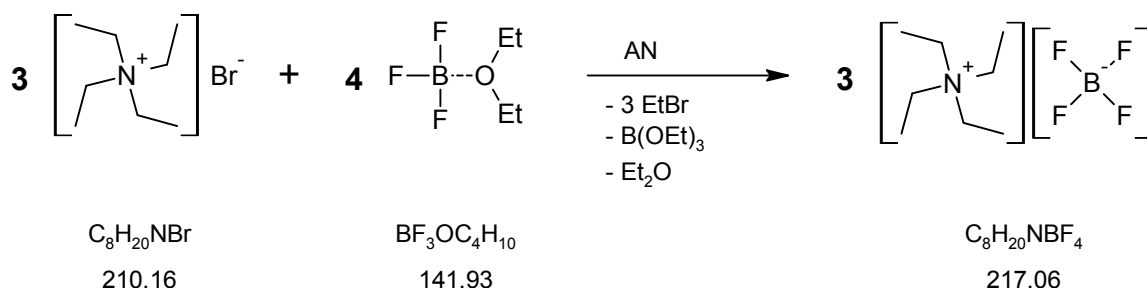
4.2.9 Tetraethylammoniumtetrafluoroborat**Reaktionsgleichung**

Abb. 4-13: Reaktionsgleichung der $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ -Synthese

Durchführung

Die Synthese erfolgt nach Ref. ^[197] aus Tetraethylammoniumbromid ($[\text{TEA}]\text{Br}$) und Bortrifluorid-Etherat in Acetonitril. 970 g (4,62 mol) Tetraethylammoniumbromid (*Fluka*, z. S.)ⁱ wurde gleichmäßig auf zwei 2-l-Kolben mit Rückflusskühler und Blasenähler aufgeteilt und jeweils ca. 400 ml AN und 500 ml (280 g, 3,96 mol, 127 %) Bortrifluorid-Etherat (*Merck*, z. S.) hinzugefügt. Die Mischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, wobei anfangs starke Gasentwicklung auftrat und sich das Gemisch rasch schwarz färbte. Die Rückflusskühler wurden mit einem Thermostaten bei ca. 50 °C betrieben, so dass zwar AN (Sdp. 82 °C) kondensieren, das freiwerdende Ethylbromid (Sdp. 39 °C) aber entweichen konnte. Am nächsten Tag war die Reaktion beendet und die schwarze, trübe Lösung wurde heiß über einen Faltenfilter filtriert. Schließlich wurde das $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ mehrfach aus AN umkristallisiert, bis ein völlig farbloses Produkt erhalten wurde.ⁱⁱ Das

ⁱ Das $[\text{TEA}]\text{Br}$ (*Fluka*, z. S.) war teilweise feucht und wurde daher vorher durch Refluxieren mit Cyclohexan über einen Wasserabscheider getrocknet.

ⁱⁱ Anfangs hat sich insbesondere bei längeren Standzeiten ein schwerlöslicher Niederschlag gebildet, der durch Filtration der heißen Lösung entfernt wurde.

durch Abziehen des ANs am Vakuum erhaltene fein gepulverte [TEA][BF₄] wurde am ÖV bei ca. 70 – 80 °C über Nacht getrocknet.

Ergebnis: 574 g Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, Ausbeute 57 %. Farblose, klare, nadel- bzw. plattenförmige Kristalle bzw. feines farbloses Pulver, NMR-rein. Weiteres Produkt wurde bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen erhalten

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,20 (tt, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, ³J_{14N-H} = 1,8 Hz, 12 H); 3,17 (q, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 8 H). ¹³C{¹H}: 6,4; 51,8 (t, ¹J_{14N-13C} = 3,3 Hz). ¹⁹F: -150,1 (s, ¹⁰BF₄⁻); -150,2 ppm (s, ¹¹BF₄⁻). ¹¹B: -0,57 (s).

Wassergehalt: 45 ppm. **Bromidgehalt:** < 3 ppm, Test mit konz. AgNO₃-Lsg. negativ.

4.3 Salze gemischter Fluoroborat-Anionen

4.3.1 Synthesemethoden – Alt und neu

Hauptthema der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von neuen Ionischen Flüssigkeiten bzw. Salzen mit verschiedenen gemischten Fluoroborat-Anionen. Diese Salze werden im Folgenden oft auch einfach kurz als Fluoroborat-ILs bzw. Fluoroborat-Salze bezeichnet.

Die zu Beginn der Arbeit zur Verfügung gestandenen Methoden zur Herstellung der gewünschten Anionen waren unbefriedigend (Reinheit, Aufwand). Daher wurde ein neues Synthese-Verfahren für die gemischten Fluoroborat-Anionen gesucht, um diese chloridfrei herstellen zu können. Mit der gefundenen alternativen Synthesemethode ist dies möglich, sie zeichnet sich außerdem durch ihre einfache Durchführbarkeit aus.

Zunächst sollen aber die bisher in der Literatur beschriebenen Methoden kurz vorgestellt und diskutiert werden.

a) Route über Lithium-1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanolat^[108]

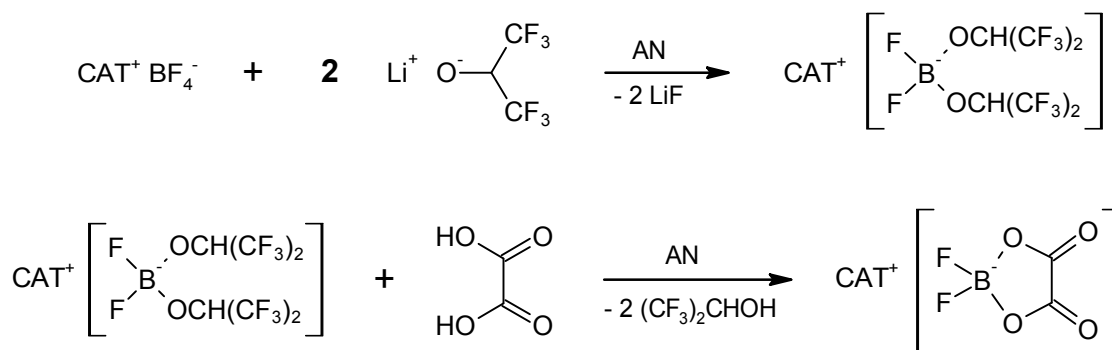


Abb. 4-14: Beispiel für die Hexafluoroisopropanolat-Syntheseroute zu gemischten Fluoroborat-Salzen.

Bei diesem Verfahren wird zunächst mit Lithium-1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolat am Tetrafluoroborat-Anion des Edukts Fluorid gegen 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanolat ausgetauscht, wobei LiF ausfällt, das dann abgetrennt wird. Anschließend werden in einem zweiten Schritt die nur relativ schwach gebundenen Hexafluoroisopropanolat-Liganden gegen die Ziel-Liganden ausgetauscht.

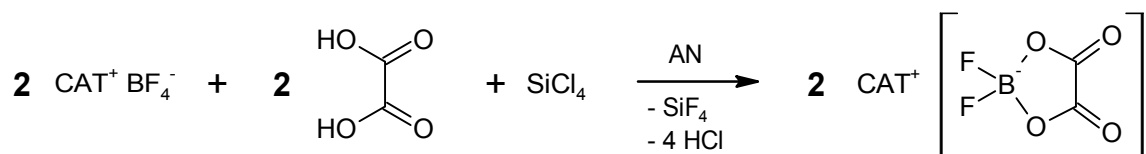
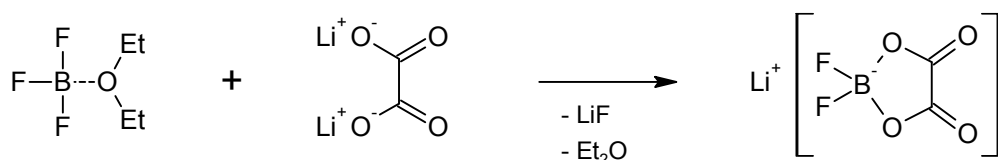
b) Route über Siliciumtetrachlorid^[109]

Abb. 4-15: Beispiel für die Siliciumtetrachlorid-Syntheseroute zu gemischten Fluorborat-Salzen.

Bei diesem Verfahren wird der Ligandenaustausch am Tetrafluorborat durch Siliciumtetrachlorid als Hilfsreagenz in stöchiometrischer Menge herbeigeführt. Tetrafluorborat und der Zielligand in Form von Carbonsäure, Alkohol o. ä. wird in Lösung vorgelegt und dann das SiCl_4 stöchiometrisch möglichst exakt zudosiert. Dabei werden HCl und SiF_4 frei, die als Gase entweichen können.

c) Route über Bortrifluorid-Etherat^[110]Abb. 4-16: $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ aus Lithiumoxalat und BF_3 -Etherat.

Bei diesem Verfahren zur Herstellung des $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ wird das gemischte Fluorborat-Anion aus Bortrifluorid-Etherat und Lithiumoxalat in äquimolaren Verhältnis direkt hergestellt und durch Umkristallisation gereinigt.

Bewertung der bisherigen Syntheserouten

Route a) erwies sich allgemein als unvorteilhaft, da LiF im Produkt zurückbleibt und generell schlechte Produktreinheiten erzielt wurden. Außerdem ist der 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol ziemlich teuer und die Durchführung durch den zweistufigen Prozess aufwändig. Daher wurde später in Zusammenarbeit mit T. Herzig als Alternative Route b) getestet, optimiert und zwischenzeitlich zur Synthese der gemischten Fluorborat-Anionen eingesetzt.^[34,99,193]

Route b) ist besser als Route a), allerdings verbleibt Chlorid im Produkt (bis zu mehreren 1000 ppm). Außerdem ist es schwierig, experimentell die benötigte Stöchiometrie genau zu treffen, da dass SiCl_4 leicht verdampft, was das Abwiegen und die Handhabung im Handschuhkasten erschwert. Zudem ist es sehr hydrolyseempfindlich.

Da das Einhalten der Stöchiometrie für die Produktreinheit aber entscheidend ist, wurde zwischenzeitlich dazu übergegangen, Dimethylsilylchlorid anstelle des Silylchlorids einzusetzen, da es weniger flüchtig ist und sich die abzuwiegende Menge in etwa verdoppelt. Die Synthesen war damit entsprechend durchführbar.

Route c) wurde nicht getestet, da sie wie Route a) das Problem der LiF-Verunreinigungen mit sich bringt. Außerdem ist das BF_3 -Etherat nicht gut zu handhaben. Aufgrund der hohen Reaktivität wären mit organischen Kationen wohl auch Verunreinigungen durch Nebenreaktionen zu erwarten, vgl. Kap. 4.2.9. Für ILs, die nicht durch Umkristallisation gereinigt werden können, ist diese Methode daher wenig geeignet.

Entwicklung des neuen Trimethylsilylester-Syntheseverfahrens

Ausgehend von den Erfahrungen bei den Fluoroborat-IL-Synthesen nach Literaturmethode b) mit Hilfe von SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ wurde geschlossen, dass es dabei zu Bildung von silylorganischen Intermediaten kommt. Dies ist naheliegend aufgrund der hohen Reaktivität von OH-Gruppen mit Si-Cl-Verbindungen. So war die starke HCl-Gas-Freisetzung bei Ende der Silylchlorid-Zugabe schnell wieder beendet, die Vervollständigung der Umsetzung des $[\text{BF}_4]^-$ zum gemischten Fluoroborat dauerte dagegen nach ^{11}B -NMR-Messungen noch mindestens einige Stunden länger.

Um die Chloridverunreinigungen zu vermeiden, wurde daher versucht, die „Aktivierung“ der OH-Gruppen der O-Liganden von der Umsetzung mit dem $[\text{BF}_4]^-$ zu trennen. Dazu wurden die späteren Liganden zunächst mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) zum Trimethylsilylester (TMS-Ester) umgesetzt, siehe Kap. 4.1. Durch die destillative Aufreinigung sind die TMS-Ester chloridfrei. Anschließend kann die Umsetzung zwischen TMS-Ester und $[\text{BF}_4]^-$ zu den gemischten Fluoroborat-Anionen erfolgen (Abb. 4-17).

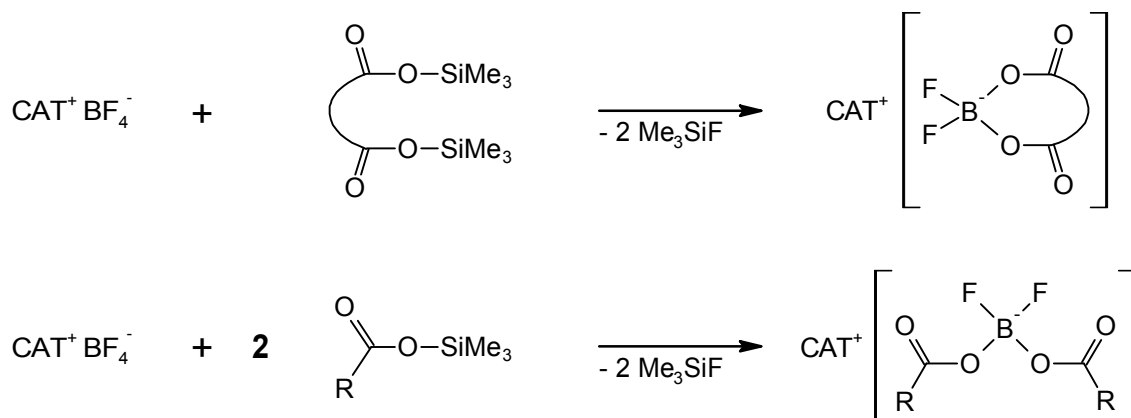


Abb. 4-17: Allgemeines Schema der neuen Synthesemethode zur Herstellung gemischter Fluoroborat-Anionen mit dem Kation CAT^+ durch Reaktion von Trimethylsilylestern mit Tetrafluoroborat-Salzen. Oben: Zweizähniger Ligand, unten: Einzähniger Ligand.

Das Syntheseverfahren funktioniert wie erwartet. Die Reaktion ist im Grunde vergleichbar mit der Abspaltung einer TMS-Schutzgruppe durch Fluorid, nur dass hier das Fluorid vom $[\text{BF}_4]^-$ stammt und das Bor-Fragment mit dem Sauerstoff des Liganden reagiert. Alle Fluoroborat-Salz-Synthesen hier wurden mit dieser Methode durchgeführt.

In einigen Fällen waren die erhaltenen RTILs leicht trübe, was auf geringe Mengen eines sehr feinen, unbekannten Niederschlags zurückzuführen war. Alle RTILs wurden standardmäßig meist vor der endgültigen Trocknung durch eine G4-Fritte filtriert. Die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Ausbeuten sind die isolierten Ausbeuten nach der Filtration und durch die dabei stets auftretenden Verluste etwas kleiner als 100 %. Alle Salze wurden schließlich bei RT noch für mehrere Tage mittels einer am ÖV evakuierten Trockenpistole mit P_2O_5 (Siccapent, *Merck*) getrocknet. Wassergehaltsbestimmungen vor und nach der Trocknung ergaben allerdings keine großen Unterschiede mehr, vgl. 4.3.7.

4.3.2 Difluoro-mono(oxalato)borate

4.3.2.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium-difluoro-mono(oxalato)borat ([EMIM][BF₂Ox])

Reaktionsgleichung

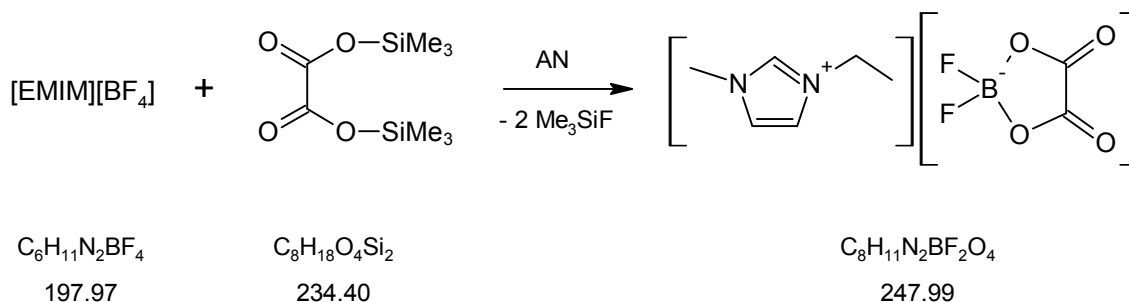


Abb. 4-18: Reaktionsgleichung der [EMIM][BF₂Ox]-Synthese

Durchführung

19,9 g (100 mmol) [EMIM][BF₄] wurden in ca. 200 ml Acetonitril gelöst und anschließend 24,0 g (102 mmol) Bis(trimethylsilyl)-oxalat, gelöst in ca. 70 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von sieben Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch 1,5 Tage bei 40 – 45 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. Das Produkt, [EMIM][BF₂Ox], wurde schließlich als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 23,8 g (96 %).

Analytik

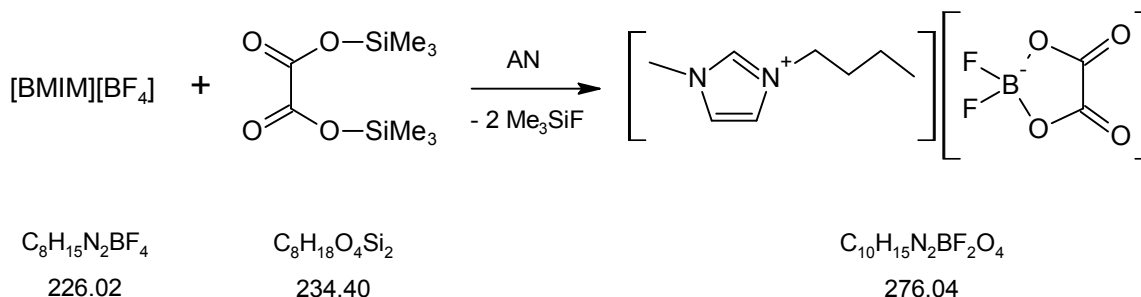
NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,45 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3 H); 3,83 (s, 3 H); 4,18 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,35 (t, ³J_{H-H} = 1,7 Hz, 1 H); 7,40 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,49 (s, 1 H). ¹³C{H}: 14,2; 35,5; 44,5; 121,6; 123,3; 135,4; 157,9 (B(Ox)₂⁻); 159,7 (BF₂Ox⁻). ¹⁹F: -149,7 (s, BF₄⁻); -152,2 (s, ¹⁰BF₂Ox⁻); -152,3 (q, ¹J_{F-11B} = 2,4 Hz, ¹¹BF₂Ox⁻). Integration: BF₂Ox⁻: 99,2 %; BF₄⁻: 0,8 %. ¹¹B: 4,37 (d, J = 2,7 Hz, (BFOx)₂Ox²⁻, 0,6 %); 3,63 (t, ¹J_{B-F} = 2,5 Hz, BF₂Ox⁻, 99,1 %); -0,45 (s, BF₄⁻, 0,3 %).

MS-ESI+ [m/z]: 110,9 (EMIM⁺, 51 %); 358,9 (2 EMIM⁺ + BF₂Ox⁻, 100 %); 607,2 (3 EMIM⁺ + 2 BF₂Ox⁻, 16 %). **MS-ESI- [m/z]:** 136,7 (BF₂Ox⁻, 84 %); 384,9 (2 BF₂Ox⁻ + EMIM⁺, 100 %); 633,1 (3 BF₂Ox⁻ + 2 EMIM⁺, 10 %).

Wassergehalt: 156 ppm.

4.3.2.2 1-Butyl-3-methylimidazolium-difluoro-mono(oxalato)borat ([BMIM][BF₂Ox])

Reaktionsgleichung

Abb. 4-19: Reaktionsgleichung der [EMIM][BF₂Ox]-Synthese

Durchführung

23,3 g (103 mmol) [BMIM][BF₄] wurden in ca. 200 ml Acetonitril gelöst und anschließend 24,1 g (105 mmol) Bis(trimethylsilyl)-oxalat, gelöst in ca. 70 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von sieben Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch 1,5 Tage bei 40 – 45 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. Das Produkt, [BMIM][BF₂Ox], wurde schließlich als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 26,9 g (95 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 0,91 (t, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 3 H); 1,31 (m, 2 H); 1,80 (m, 2 H); 3,83 (s, 3 H); 4,13 (m, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,35 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 7,39 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,49 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 12,3; 18,6; 31,2; 35,5; 49,0; 121,9; 123,3; 135,7; 157,9 (B(Ox)₂⁻); 159,7 (BF₂Ox⁻). ¹⁹F: -149,7 (s, BF₄⁻); -152,2 (s, ¹⁰BF₂Ox⁻); -152,3 (q, ¹J_{F-11B} = 2,6 Hz, ¹¹BF₂Ox⁻); -152,8 (s, (BFOx)₂Ox²⁻). Integration: BF₂Ox⁻: 99,1 %; BF₄⁻: 0,6 %; (BFOx)₂Ox²⁻: 0,3 %. ¹¹B: 4,37 (d, ¹J_{B-F} = 2,7 Hz, (BFOx)₂Ox²⁻, 0,9 %); 3,63 (t, ¹J_{B-F} = 2,5 Hz, BF₂Ox⁻, 98,8 %); -0,48 (s, BF₄⁻, 0,3 %).

MS-ESI+ [m/z]: 138,9 (BMIM⁺, 100 %); 415,1 (2 BMIM⁺ + BF₂Ox⁻, 66 %); 691,3 (3 BMIM⁺ + 2 BF₂Ox⁻, 7 %). **MS-ESI- [m/z]:** 136,7 (BF₂Ox⁻, 100 %); 413,0 (2 BF₂Ox⁻ + BMIM⁺, 86 %); 689,2 (3 BF₂Ox⁻ + 2 BMIM⁺, 12 %).

Wassergehalt: 159 ppm.

4.3.2.3 Tetraethylammonium-difluoro-mono(oxalato)borat ([TEA][BF₂Ox])

Reaktionsgleichung

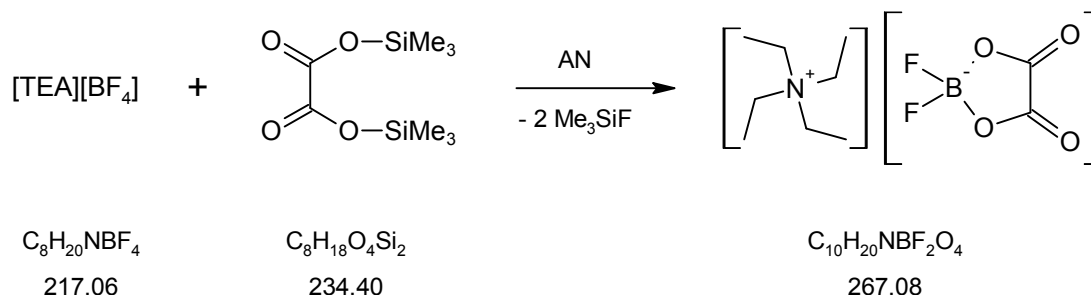


Abb. 4-20: Reaktionsgleichung der [TEA][BF₂Ox]-Synthese

Durchführung

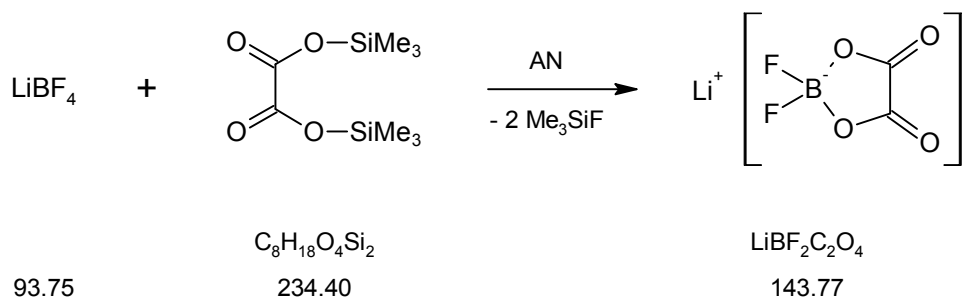
41,3 g (190 mmol) [TEA][BF₄] wurden in ca. 270 ml Acetonitril gelöst und anschließend 45,1 g (192 mmol) Bis(trimethylsilyl)-oxalat, gelöst in ca. 80 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von neun Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch ein Tag bei 40 – 45 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. Das Produkt, [TEA][BF₂Ox], wurde schließlich als klare farblose IL erhalten, die bei RT leicht trübe, glasig / gel-artig erstarrt. Ausbeute: 50,1 g (100 %), Schmelzpunkt 33 °C.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,20 (tt, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, ³J_{14N-H} = 1,9 Hz, 12 H); 3,17 (q, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 8 H). ¹³C{H}: 6,3; 51,7 (t, ¹J_{14N-13C} = 3,3 Hz); 159,6. ¹⁹F: -150,2 (s, BF₄⁻); -152,3 (s, ¹⁰BF₂Ox⁻); -152,4 (q, ¹J_{F-11B} = 2,6 Hz, ¹¹BF₂Ox⁻); -152,8 (s, (BFOx)₂Ox²⁻). Integration: BF₂Ox⁻: 98,2 %, BF₄⁻: 1,5 %, (BFOx)₂Ox²⁻: 0,3 %. ¹¹B: 4,35 (d, ¹J_{B-F} = 3,1 Hz, (BFOx)₂Ox²⁻, 0,8 %); 3,61 (t, ¹J_{B-F} = 2,7 Hz, BF₂Ox⁻, 98,4 %); -0,48 ppm (s, BF₄⁻, 0,8 %).

MS-ESI+ [m/z]: 129,9 (TEA⁺, 100 %); 397,2 (2 TEA⁺ + BF₂Ox⁻, 34 %); 664,5 (3 TEA⁺ + 2 BF₂Ox⁻, 11 %). **MS-ESI- [m/z]:** 136,7 (BF₂Ox⁻, 100 %); 404,0 (2 BF₂Ox⁻ + BMIM⁺, 56 %).

Wassergehalt: 22 ppm

4.3.2.4 Lithium-difluoro-mono(oxalato)borat (Li[BF₂Ox])**Reaktionsgleichung**Abb. 4-21: Reaktionsgleichung der Li[BF₂Ox]-Synthese**Durchführung**

15,5 g (165 mmol) Li[BF₄] (*Stella Chimifa*, electrochemical grade) wurden in ca. 250 ml Acetonitril gelöst und anschließend 45,1 g (192 mmol) Bis(trimethylsilyl)-oxalat, gelöst in ca. 70 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von sieben Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch ein Tag bei 40 – 45 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 °C / ÖV für zwei Tage getrocknet. Das Produkt, Li[BF₂Ox], wurde schließlich als farbloses, feines puderartiges Pulver erhalten.ⁱ Ausbeute: 23,0 g (97 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], DMSO-*d*₆): ¹H: – (Signal von AN-Resten bei 2,04 ppm). ¹³C{¹H}: 159,2. ¹⁹F: –150,1 (s, ¹⁰BF₂Ox[–]); –150,2 (q, ¹J_{F-11B} = 3,2 Hz, ¹¹BF₂Ox[–]). ¹¹B: 3,25 (t, ¹J_{B-F} = 3,3 Hz, BF₂Ox[–], 99,9 %); –0,97 ppm (s, BF₄[–], 0,1 %).

MS-ESI+ [m/z]: 89,0 (Li⁺ + 2 AN, 100 %); 129,9 (Li⁺ + 3 AN, 76 %); zahlreiche weitere Signale. **MS-ESI– [m/z]:** 136,7 (BF₂Ox[–], 100 %); 208,8 (5 %); 280,8 (2 BF₂Ox[–] + Li⁺, 29 %); 424,9 (3 BF₂Ox[–] + 2 Li⁺, 13 %).

Wassergehalt: 41 ppm.

ⁱ Rechtzeitiges Zerkleinern und Schütteln des noch leicht feuchten Produkts beim Abziehen des ANs ist die beste Methode, um das Produkt unverklumpt zu erhalten. Die Entfernung restlicher AN-Spuren dauert am ÖV etwas länger bzw. gelingt nur am Hochvakuum.

4.3.3 Difluoro-mono(malonato)borate

4.3.3.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium-difluoro-mono(malonato)borat ([EMIM][BF₂Ma])

Reaktionsgleichung

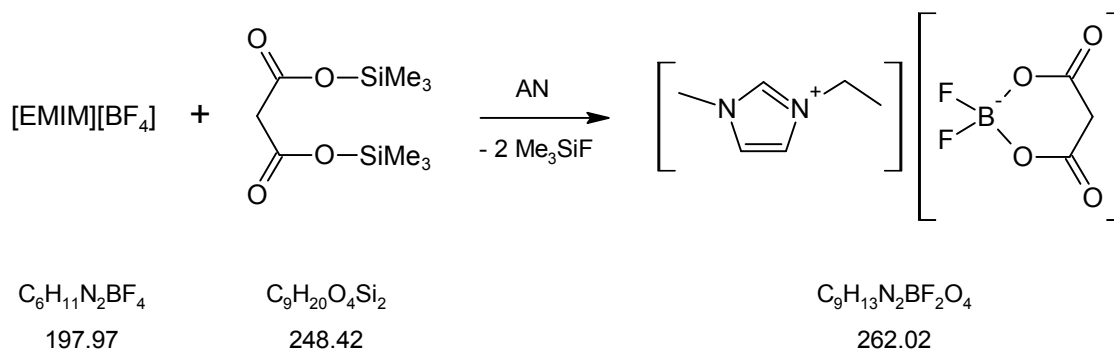


Abb. 4-22: Reaktionsgleichung der [EMIM][BF₂Ma]-Synthese

Durchführung

39,6 g (200 mmol) [EMIM][BF₄] wurden in ca. 240 ml Acetonitril gelöst und anschließend 50,2 g (202 mmol) Bis(trimethylsilyl)-malonat, gelöst in ca. 60 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von sieben Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch drei Tage bei 40 – 45 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. Das Produkt, [EMIM][BF₂Ma], wurde schließlich als klare, leicht gelbliche RTIL erhalten. Ausbeute: 51,8 g (99 %).

Analytik

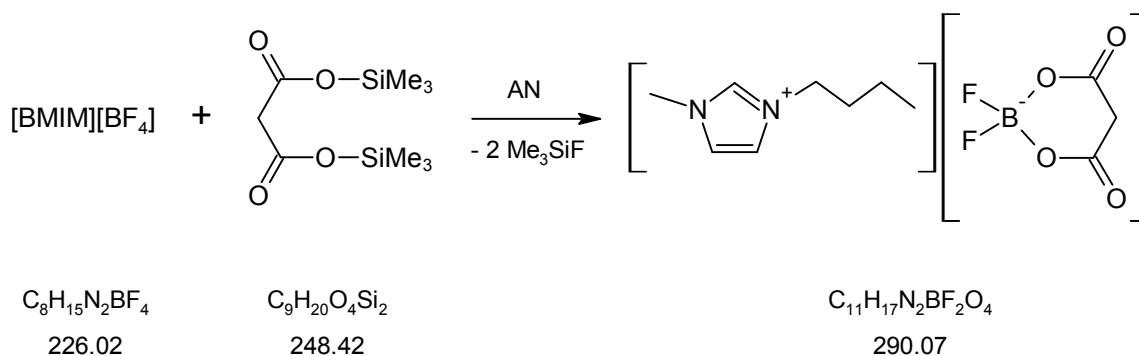
NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,44 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3 H); 3,19 (s, BF₂Ma⁻, 89 %); 3,31 (s, B(Ma)₂⁻, 11 %); 3,83 (s, 3 H); 4,17 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,35 (t, ³J_{H-H} = 1,7 Hz, 1 H); 7,41 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,53 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 14,2; 35,4; 38,0 (B(Ma)₂⁻); 38,2 (BF₂Ma⁻); 44,4; 121,6; 123,3; 135,5; 166,1 (B(Ma)₂⁻); 167,1 (BF₂Ma⁻). ¹⁹F: -147,4 (s, ¹⁰BF₂Ma⁻); -147,5 (q, ¹J_{F-11}B = 3,6 Hz, ¹¹BF₂Ma⁻); -149,8 (s, BF₄⁻). Integration: BF₂Ma⁻: 89,4 %; BF₄⁻: 10,6 %. ¹¹B: 4,18 (s, B(Ma)₂⁻, 5,0 %); 1,97 (t, ¹J_{B-F} = 3,9 Hz, BF₂Ma⁻, 90,0 %); -0,50 (s, BF₄⁻, 5,0 %).

MS-ESI+ [m/z]: 111,0 (EMIM⁺, 100 %); 309,1 (2 BMIM⁺ + BF₄⁻, 7 %); 373,1 (2 BMIM⁺ + BF₂Ma⁻, 72 %). **MS-ESI- [m/z]:** 64,9 (25 %); 86,9 (BF₄⁻, 6 %); 106,9 (18 %); 128,8 (15 %); 150,7 (BF₂Ma⁻, 100 %); 214,8 (B(Ma)₂⁻, 53 %); 413,0 (2 BF₂Ma⁻ + EMIM⁺, 24 %); 477,1 (BF₂Ma⁻ + B(Ma)₂⁻ + EMIM⁺, 8 %).

Wassergehalt: 94 ppm.

4.3.3.2 1-Butyl-3-methylimidazolium-difluoro-mono(malonato)borat ([BMIM][BF₂Ma])

Reaktionsgleichung

Abb. 4-23: Reaktionsgleichung der [BMIM][BF₂Ma]-Synthese

Durchführung

45,2 g (200 mmol) [BMIM][BF₄] wurden in ca. 240 ml Acetonitril gelöst und anschließend 50,2 g (202 mmol) Bis(trimethylsilyl)-malonat, gelöst in ca. 50 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von sieben Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch drei Tage bei 40 – 45 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. Das Produkt, [BMIM][BF₂Ma], wurde schließlich als klare, leicht gelbliche RTIL erhalten. Ausbeute: 56,9 g (98 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 0,92 (t, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 3 H); 1,31 (m, 2 H); 1,80 (m, 2 H); 3,19 (s, BF₂Ma⁻, 90 %); 3,31 (s, B(Ma)₂⁻, 10 %); 3,83 (s, 3 H); 4,13 (m, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,35 (t, ³J_{H-H} = 1,7 Hz, 1 H); 7,39 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,51 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 12,3; 18,6; 31,2; 35,5; 38,1 (B(Ma)₂⁻); 38,2 (BF₂Ma⁻); 48,9; 121,9; 123,3; 135,7; 166,0 (B(Ma)₂⁻); 167,2 (BF₂Ma⁻). ¹⁹F: -147,3 (s, ¹⁰BF₂Ma⁻); -147,4 (q, ¹J_{F-11}B = 3,8 Hz, ¹¹BF₂Ma⁻); -149,7 (s, BF₄⁻). Integration: BF₂Ma⁻: 88,6 %; BF₄⁻: 11,4 %. ¹¹B: 4,20 (s, 4,7 %); 1,97 (t, ¹J_{B-F} = 3,7 Hz, BF₂Ma⁻, 90,0 %); -0,50 (s, BF₄⁻, 5,3 %).

MS-ESI+ [m/z]: 138,9 (BMIM⁺, 100 %); 365,0 (2 BMIM⁺ + BF₄⁻, 9 %); 429,1 (2 BMIM⁺ + BF₂Ma⁻, 95 %). **MS-ESI- [m/z]:** 65,0 (52 %); 86,9 (BF₄⁻, 5 %); 106,9 (17 %); 128,8 (23 %); 150,8 (BF₂Ma⁻, 100 %); 214,8 (B(Ma)₂⁻, 50 %); 441,0 (2 BF₂Ma⁻ + BMIM⁺, 43 %); 505,1 (BF₂Ma⁻ + B(Ma)₂⁻ + BMIM⁺, 11 %).

Wassergehalt: 101 ppm.

4.3.3.3 Tetraethylammonium-difluoro-mono(malonato)borat ([TEA][BF₂Ma])

Reaktionsgleichung

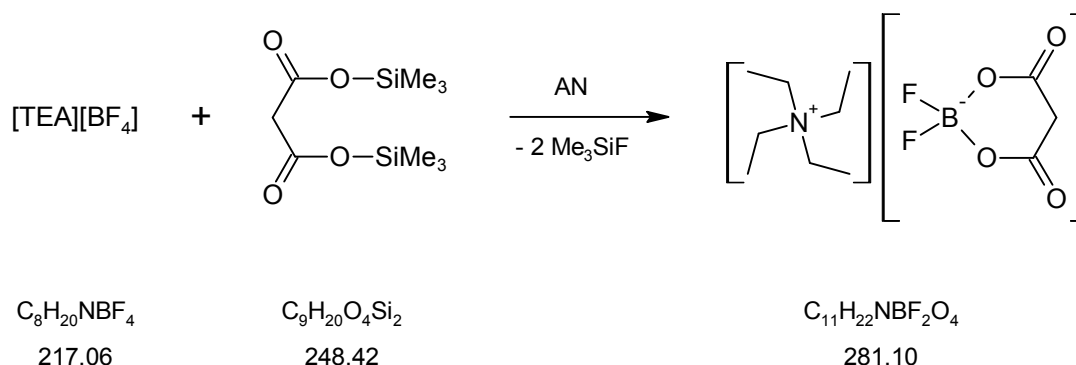


Abb. 4-24: Reaktionsgleichung der [TEA][BF₂Ma]-Synthese

Durchführung

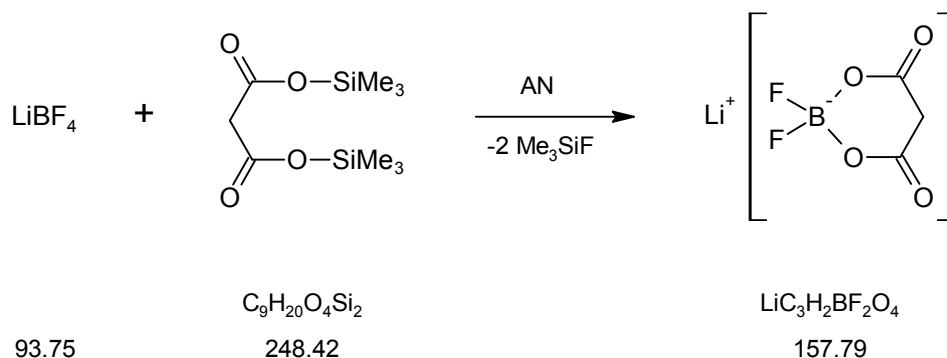
6,51 g (30,0 mmol) [TEA][BF₄] wurden in ca. 65 ml Acetonitril gelöst und anschließend 7,49 g (30,2 mmol) Bis(trimethylsilyl)-malonat, gelöst in ca. 25 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von drei Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch 1,5 Tage bei 50 – 55 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei 45 – 50 °C / ÖV einen Tag getrocknet. Das Produkt, [TEA][BF₂Ma], wurde schließlich als farbloses Pulver erhalten. Ausbeute: 7,84 g (93 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,20 (tt, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, ³J_{14N-H} = 1,9 Hz, 12 H); 3,18 (q, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 8 H); 3,18 (s, BF₂Ma[−], 87 %); 3,30 (s, B(Ma)₂[−], 13 %). ¹³C{¹H}: 6,3; 38,0 (B(Ma)₂[−]); 38,3 (BF₂Ma[−]); 51,7 (t, ¹J_{14N-13C} = 3,3 Hz); 166,0 (B(Ma)₂[−]); 167,1 (BF₂Ma[−]). ¹⁹F: −147,6 (s, ¹⁰BF₂Ma[−]); −147,7 (q, ¹J_{F-11B} = 3,7 Hz, ¹¹BF₂Ma[−]); −150,3 (s, BF₄[−]). Integration: BF₂Ma[−]: 86,7 %; BF₄[−]: 13,3 %. ¹¹B: 4,19 (s, B(Ma)₂[−], 6,3 %); 1,96 (t, ¹J_{B-F} = 3,7 Hz, BF₂Ma[−], 87,1 %); −0,57 (s, BF₄[−], 6,6 %).

MS-ESI+ [m/z]: 130,0 (TEA⁺, 100 %); 347,2 (2 TEA⁺ + BF₄[−], 3 %); 411,2 (2 TEA⁺ + BF₂Ma[−], 30 %). **MS-ESI− [m/z]:** 65,0 (64 %); 86,9 (BF₄[−], 6 %); 106,9 (18 %); 128,8 (34 %); 150,8 (BF₂Ma[−], 100 %); 214,8 (B(Ma)₂[−], 79 %); 432,1 (2 BF₂Ma[−] + TEA⁺, 45 %); 496,1 (BF₂Ma[−] + B(Ma)₂[−] + TEA⁺, 14 %).

Wassergehalt: 86 ppm.

4.3.3.4 Lithium difluoro-mono(malonato)borat (Li[BF₂Ma])**Reaktionsgleichung**Abb. 4-25: Reaktionsgleichung der [TEA][BF₂Ma]-Synthese**Durchführung**

4,69 g (50,0 mmol) Li[BF₄] (*Stella Chimifa*, electrochemical grade) wurden in ca. 80 ml Acetonitril gelöst und anschließend 12,48 g (50,3 mmol) Bis(trimethylsilyl)-malonat, gelöst in ca. 25 ml AN, bei 40 – 45 °C im Laufe von 3,5 Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde noch 1,5 Tage bei 50 – 55 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum bei 60 °C abgezogen und das Produkt bei 45 – 50 °C / ÖV einen Tag getrocknet. Das Produkt, Li[BF₂Ma], wurde schließlich als farbloses Pulver erhalten. Ausbeute: 7,49 g (95 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], DMSO-*d*₆): ¹H: 2,04 (Signal von AN-Resten); 3,21 (s, BF₂Ma[−], 80 %); 3,39 (B(Ma)₂[−], 20 %). ¹³C{¹H}: 37,5 (B(Ma)₂[−]); 37,9 (BF₂Ma[−]); 165,0 (B(Ma)₂[−]); 166,0 (BF₂Ma[−]). ¹⁹F: −145,4 (s, ¹⁰BF₂Ma[−]); −145,5 (q, ¹J_{F-11B} = 4,1 Hz, ¹¹BF₂Ma[−]); −147,7 (s, BF₄[−]). Integration: BF₂Ma[−]: 80,2 %; BF₄[−]: 19,8 %. ¹¹B: 4,04 (s, B(Ma)₂[−], 8,7 %); 1,86 (t, ¹J_{B-F} = 4,1 Hz, BF₂Ma[−], 81,2 %); −0,69 (s, BF₄[−], 10,1 %).

MS-ESI+ [m/z]: 89,0 (Li⁺ + 2 AN, 100 %); 130,0 (Li⁺ + 3 AN, 21 %); zahlreiche weitere Signale. **MS-ESI− [m/z]:** 65,0 (42 %); 86,9 (BF₄[−], 18 %); 106,9 (23 %); 128,7 (12 %); 150,7 (BF₂Ma[−], 100 %); 214,8 (B(Ma)₂[−], 24 %); 222,8 (11 %); 244,8 (BF₂Ma[−] + BF₄[−] + Li⁺, 5 %); 308,9 (2 BF₂Ma[−] + Li⁺, 50 %); 334,9 (18 %); 372,9 (BF₂Ma[−] + B(Ma)₂[−] + Li⁺, 5 %); 467,0 (3 BF₂Ma[−] + 2 Li⁺, 24 %).

4.3.4 Difluoro-bis(acetato)borate

4.3.4.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium-difluoro-bis(acetato)borat



Reaktionsgleichung

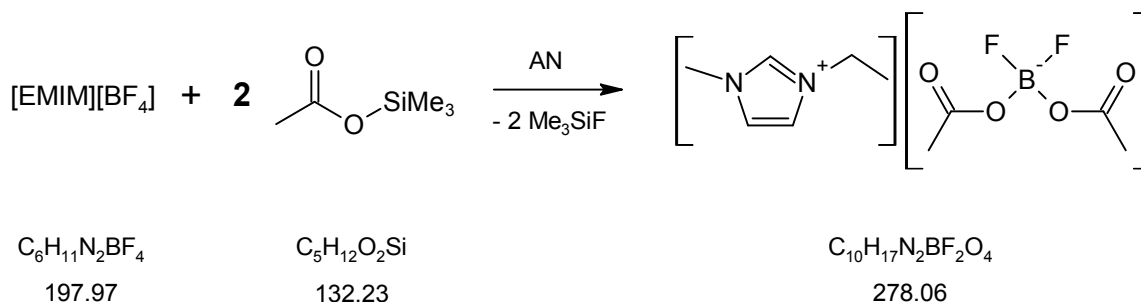


Abb. 4-26: Reaktionsgleichung der $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Synthese

Durchführung

29,7 g (150 mmol) $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ wurden in ca. 125 ml AN gelöst, 40,0 g (303 mmol) Trimethylsilylacetat hinzugegeben und dann für eine Woche bei ca. 80 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ^{11}B -NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt am ÖV für zwei Tage getrocknet. Das $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ wurde als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 38,5 g (92 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-d_3): ^1H : 1,43 (t, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 3 H); 1,80 (s); 1,83 (s); 1,85 (s); 1,87 (s); 3,84 (s, 3 H); 4,19 (q, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 2 H); 7,39 (t, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 7,44 (t, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 8,78 (s, 1 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 14,4; 22,2 (m*); 35,3; 44,3; 121,6; 123,3; 136,1; 170,5; 170,8; 171,2. ^{19}F : -144,6[#] (q, $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}} = 22,1$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 9,4 %); -144,7[#] (q, $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}} = 14,6$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 37,1 %); -146,6[#] (q, $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}} = 7,5$ Hz, BF_3Ac^- , 44,4 %); -150,0 (s, BF_4^- , 9,1 %). ^{11}B : 0,36 (d, $^1\text{J}_{\text{B-F}} = 21,9$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 17,3 %); 0,23 (t, $^1\text{J}_{\text{B-F}} = 14,7$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 46,2 %); -0,10 (q, $^1\text{J}_{\text{B-F}} = 7,4$ Hz, BF_3Ac^- , 31,9 %); -0,50 (s, BF_4^- , 4,6 %).

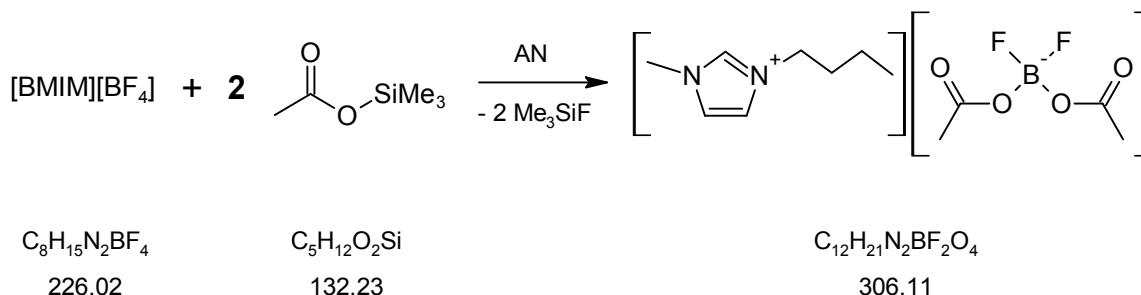
MS-ESI+ [m/z]: 110,9 (EMIM^+ , 100 %); 349,1 ($2 \text{ EMIM}^+ + \text{BF}_3\text{Ac}^-$, 20 %); 389,0 ($2 \text{ EMIM}^+ + \text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 29 %); 429,1 ($2 \text{ EMIM}^+ + \text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 15 %). **MS-ESI- [m/z]:** 86,9 (BF_4^- , 3 %); 98,9 (26 %); 105,9 (8 %); 126,8 (BF_3Ac^- , 33 %); 166,8 ($\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 100 %); 206,8 ($\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 51 %); 246,9 ($\text{B}(\text{Ac})_4^-$, 4 %); 337,0 ($\text{BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{Ac}^- + \text{EMIM}^+$, 5 %); 365,0 ($2 \text{ BF}_3\text{Ac}^- + \text{EMIM}^+$, 7 %); 377,0 ($\text{BF}(\text{Ac})_3^- + \text{Ac}^- + \text{EMIM}^+$, 5 %); 405,0 ($\text{BF}_3\text{Ac}^- + \text{BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{EMIM}^+$, 8 %); 445,1 ($2 \text{ BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{EMIM}^+$, 7 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

[#]: ^{11}B -Hauptsignal jeweils überlagert von ^{10}B -Nebensignal.

Wassergehalt: 322 ppm.

4.3.4.2 1-Butyl-3-methylimidazolium-difluoro-bis(acetato)borat

**Reaktionsgleichung**Abb. 4-27: Reaktionsgleichung der $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Synthese**Durchführung**

33,9 g (150 mmol) $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ wurden in ca. 125 ml AN gelöst, 40,0 g (303 mmol) Trimethylsilylacetat hinzugegeben und dann für eine Woche bei ca. 80 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ^{11}B -NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt am ÖV für zwei Tage getrocknet. Das $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ wurde als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 43,8 g (95 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-d_3): ^1H : 0,91 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 3 H); 1,30 (m, 2 H); 1,74 – 1,87 (m + s + s + s); 3,84 (s, 3 H); 4,15 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 2 H); 7,38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 7,41 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 1 H); 8,75 (s, 1 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 12,4; 18,7; 20,1; 22,2 (m*); 31,4; 35,4; 48,8; 121,9; 123,3; 136,3; 170,4; 170,7; 171,1. ^{19}F : $-144,5^\#$ (q, $^1J_{\text{F-11B}} = 22,1$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 6,8 %); $-144,7^\#$ (q, $^1J_{\text{F-11B}} = 14,6$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 38,0 %); $-146,5^\#$ (q, $^1J_{\text{F-11B}} = 7,5$ Hz, BF_3Ac^- , 46,1 %); $-149,9$ (s, BF_4^- , 9,1 %). ^{11}B : 0,38 (d, $^1J_{\text{B-F}} = 21,9$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 16,8 %); 0,25 (t, $^1J_{\text{B-F}} = 14,7$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 45,3 %); $-0,09$ (q, $^1J_{\text{B-F}} = 7,6$ Hz, BF_3Ac^- , 33,1 %); $-0,48$ (s, BF_4^- , 4,8 %).

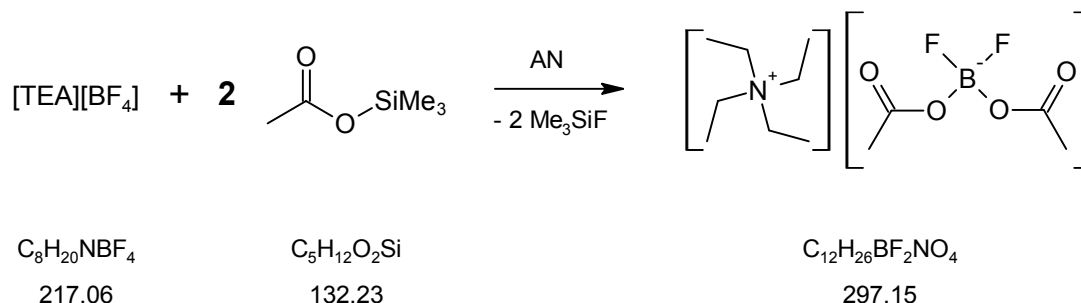
MS-ESI+ [m/z]: 138,9 (BMIM^+ , 100 %); 365,0 (2 $\text{BMIM}^+ + \text{BF}_4^-$, 6 %); 405,1 (2 $\text{BMIM}^+ + \text{BF}_3\text{Ac}^-$, 31 %); 445,2 (2 $\text{BMIM}^+ + \text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 59 %); 485,2 (2 $\text{BMIM}^+ + \text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 5 %). **MS-ESI- [m/z]:** 86,9 (BF_4^- , 2 %); 105,9 (6 %); 126,8 (BF_3Ac^- , 31 %); 166,8 ($\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 100 %); 206,8 ($\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 56 %); 246,9 ($\text{B}(\text{Ac})_4^-$, 10 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

#: ^{11}B -Hauptsignal jeweils überlagert von ^{10}B -Nebensignal.

Wassergehalt: 310 ppm.

4.3.4.3 Tetraethylammonium-difluoro-bis(acetato)borat

**Reaktionsgleichung**Abb. 4-28: Reaktionsgleichung der $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Synthese**Durchführung**

32,6 g (150 mmol) $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ wurden in ca. 150 ml AN gelöst, 40,0 g (303 mmol) Trimethylsilylacetat hinzugegeben und dann für eine Woche bei ca. 80 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ^{11}B -NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt bei 40 °C / ÖV für zwei Tage getrocknet. Das $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ wurde als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 42,8 g (96 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], $\text{AN}-d_3$): ^1H : 1,20 (tt, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, $^3J_{\text{H-N}} = 1,9$ Hz, 12 H); 1,85* (s); 1,86* (s); 1,86* (s); 3,17 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, 8 H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 6,4; 22,2 (m*); 51,7 (t, $^1J_{\text{H-C}} = 3,3$ Hz); 170,2; 170,4; 170,8. ^{19}F : -144,7[#] (q, $^1J_{\text{F-B}} = 22,1$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 8,8 %); -144,9[#] (q, $^1J_{\text{F-B}} = 14,2$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 36,9 %); -146,8[#] (q, $^1J_{\text{F-B}} = 7,8$ Hz, BF_3Ac^- , 44,9 %); -150,3 (s, BF_4^- , 9,4 %). ^{11}B : 0,25 (d, $^1J_{\text{B-F}} = 21,5$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 15,2 %); 0,14 (t, $^1J_{\text{B-F}} = 14,3$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 44,0 %); -0,17 (q, $^1J_{\text{B-F}} = 7,2$ Hz, BF_3Ac^- , 35,4 %); -0,57 (s, BF_4^- , 5,4 %).

MS-ESI+ [m/z]: 129,9 (TEA^+ , 100 %); 359,1 (14 %); 387,1 (2 TEA^+ + BF_3Ac^- , 17 %); 427,2 (2 TEA^+ + $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 45 %); 467,2 (2 TEA^+ + $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 15 %). **MS-ESI- [m/z]:** 86,9 (BF_4^- , 1 %), 104,9 (5 %), 126,8 (BF_3Ac^- , 23 %), 166,8 ($\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 100 %), 206,8 ($\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 78 %); 246,9 ($\text{B}(\text{Ac})_4^-$, 12 %); 384,0 (2 BF_3Ac^- + TEA^+ , 4 %); 424,1 (BF_3Ac^- + $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$ + TEA^+ , 8 %); 464,2 (2 $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$ + TEA^+ , 13 %); 504,2 ($\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$ + $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$ + TEA^+ , 7 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

[#]: ^{11}B -Hauptsignal jeweils überlagert von ^{10}B -Nebensignal.

Wassergehalt: 278 ppm.

4.3.4.4 Lithium-difluoro-bis(acetato)borat ($\text{Li}[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$)**Reaktionsgleichung**Abb. 4-29: Reaktionsgleichung der $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Synthese**Durchführung**

2,81 g (30 mmol) $\text{Li}[\text{BF}_4]$ wurden in ca. 35 ml AN gelöst, 8,01 g (60,6 mmol) Trimethylsilylacetat hinzugegeben und dann für fünf Tage bei ca. 70 – 80 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ^{11}B -NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt bei 70 °C / ÖV über Nacht getrocknet. Das $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ wurde als klare farblose glasige Substanz erhalten.ⁱ

Analytik

NMR: δ ([ppm], $\text{DMSO}-d_6$): ^1H : 1,79* (s); 1,80* (s). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 21,9*; 22,0*; 22,1*; 168,8; 169,0; 169,4. ^{19}F : -143,3[#] (q, $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}} = 14,8$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 51,3 %); -143,8[#] (q, $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}} = 22,6$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 8,7 %); -144,8[#] (q, $^1\text{J}_{\text{F-}^{11}\text{B}} = 7,7$ Hz, BF_3Ac^- , 36,0 %); -147,7 (s, BF_4^- , 4,0 %). ^{11}B : -0,13 (d, $^1\text{J}_{\text{B-F}} = 24,3$ Hz, $\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 19 %); -0,23 (t, $^1\text{J}_{\text{B-F}} = 14,7$ Hz, $\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 54 %); -0,55 (q, $^1\text{J}_{\text{B-F}} = 7,6$ Hz, BF_3Ac^- , 24,5 %); -0,98 (s, BF_4^- , 2,3 %).

MS-ESI+ [m/z]: 69,0 (48 %); 89,0 ($\text{Li}^+ + 2 \text{ AN}$, 100 %); 129,9 ($\text{Li}^+ + 3 \text{ AN}$, 43 %); 221,9 ($2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{AN}$, 44 %); 263,0 ($2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ BF}_2(\text{Ac})_2^- + 2 \text{ AN}$, 78 %); zahlreiche weitere Signale. **MS-ESI- [m/z]:** 86,9 (BF_4^- , 19 %); 126,8 (BF_3Ac^- , 100 %); 166,8 ($\text{BF}_2(\text{Ac})_2^-$, 86 %); 192,8 (35 %); 207,0 ($\text{BF}(\text{Ac})_3^-$, 7 %); 260,9 ($2 \text{ BF}_3\text{Ac}^- + \text{Li}^+$, 69 %); 300,9 ($\text{BF}_3\text{Ac}^- + \text{BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{Li}^+$, 32 %); 326,9 ($2 \text{ BF}_3\text{Ac}^- + \text{Ac}^- + \text{Li}^+$, 19 %); 341,0 ($2 \text{ BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{Li}^+$, 6 %); 394,9 ($3 \text{ BF}_3\text{Ac}^- + 2 \text{ Li}^+$, 15 %); 435,0 ($2 \text{ BF}_3\text{Ac}^- + \text{BF}_2(\text{Ac})_2^- + 2 \text{ Li}^+$, 14 %); 475,1 ($2 \text{ BF}_2(\text{Ac})_2^- + \text{BF}_3\text{Ac}^- + 2 \text{ Li}^+$, 6 %); weitere Signale.

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

[#]: ^{11}B -Hauptsignal jeweils überlagert von ^{10}B -Nebensignal.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind noch Signale von Essigsäure und Acetonitril in geringer Menge erkennbar.

ⁱ Beim Abziehen des AN wird das Produkt zunächst äußerst klebrig-zähflüssig, schließlich beim Trocknen glasartig hart, nur schwer aus dem Kolben isolierbar. Eine Ausbeute ist deshalb nicht sinnvoll anzugeben.

4.3.5 Difluoro-bis(trifluoracetato)borate

4.3.5.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium-difluoro-bis(trifluoracetato)borat ([EMIM][BF₂(TFA)₂])

Reaktionsgleichung

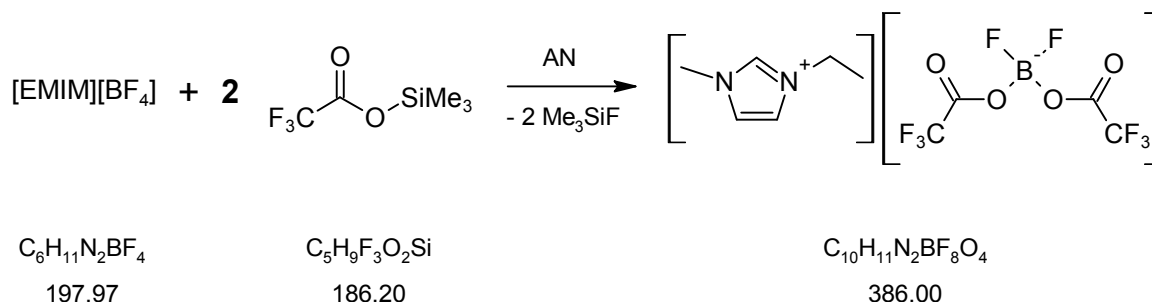


Abb. 4-30: Reaktionsgleichung der [EMIM][BF₂(TFA)₂]-Synthese

Durchführung

24,7 g (125 mmol) [EMIM][BF₄] wurden in ca. 150 ml AN gelöst, 47,0 g (252 mmol) Trimethylsilyltrifluoracetat hinzugegeben und dann für vier Tage bei ca. 75 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ¹¹B-NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. [EMIM][BF₂(TFA)₂] wurde als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 46,2 g (96 %).

Analytik

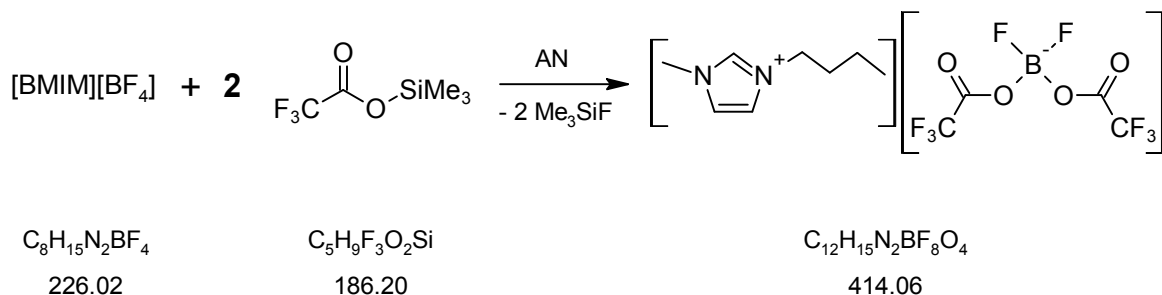
NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,46 (t, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 3 H); 3,84 (s, 3 H); 4,19 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 2 H); 7,35 (t, ³J_{H-H} = 1,7 Hz, 1 H); 7,41 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,47 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 14,3; 35,6; 44,7; 115,2 (q, ¹J_{C-F} = 285 Hz); 121,9; 123,6; 135,6; 155,6 (q, ²J_{C-F} = 41 Hz); 156,1 (q, ²J_{C-F} = 40 Hz). ¹⁹F: -76,1* (s); -76,2* (s); -147,2[#] (q, ¹J_{F-11B} = 8,0 Hz, BF₂(TFA)₂⁻, 58,6 %); -147,6[#] (q, ¹J_{F-11B} = 14,8 Hz, BF(TFA)₃⁻, 6,6 %); -148,0/-148,3 (s/q, ¹J_{F-11B} = 3 Hz, ¹⁰BF₃TFA⁻/¹¹BF₃TFA⁻, 33,3 %); -149,5 (s, BF₄⁻, 1,5 %). ¹¹B: 0,87 (d, ¹J_{B-F} = 14,1 Hz, BF(TFA)₃⁻, 14,5 %); 0,50 (t, ¹J_{B-F} = 8,2 Hz, BF₂(TFA)₂⁻, 54,0 %); 0,04 (q, ¹J_{B-F} = 3 Hz, BF₃TFA⁻, 31,0 %); -0,50 (s, BF₄⁻, 0,5 %). **MS-ESI+** [m/z]: 111,0 (EMIM⁺, 100 %); 309,1 (2 EMIM⁺ + BF₄⁻, 2 %); 497,1 (2 EMIM⁺ + BF₂(TFA)₂⁻, 10 %); 591,1 (2 EMIM⁺ + BF(TFA)₃⁻, 2 %). **MS-ESI-** [m/z]: 112,8 (TFA⁻, 38 %); 274,8 (BF₂(TFA)₂⁻, 38 %); 368,8 (BF(TFA)₃⁻, 100 %); 661,1 (2 BF₂(TFA)₂⁻ + EMIM⁺, 4 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

[#]: ¹¹B-Hauptsignal jeweils überlagert von ¹⁰B-Nebensignal.

4.3.5.2 1-Butyl-3-methylimidazolium-difluoro-bis(trifluoracetato)borat ([BMIM][BF₂(TFA)₂])

Reaktionsgleichung

Abb. 4-31: Reaktionsgleichung der [BMIM][BF₂(TFA)₂]-Synthese

Durchführung

28,3 g (125 mmol) [BMIM][BF₄] wurden in ca. 125 ml AN gelöst, 47,0 g (252 mmol) Trimethylsilyltrifluoracetat hinzugegeben und dann für vier Tage bei ca. 75 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ¹¹B-NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. [BMIM][BF₂(TFA)₂] wurde als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 50,0 g (97 %).

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 0,93 (t, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 3 H); 1,32 (m, 2 H); 1,81 (s, 2 H); 3,85 (s, 3 H); 4,15 (q, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 2 H); 7,36 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 7,40 (t, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, 1 H); 8,48 (s, 1 H). ¹³C{¹H}: 12,4; 18,8; 31,5; 35,6; 49,2; 115,2 (q, ¹J_{C-F} = 285 Hz); 122,2; 123,6; 135,9; 155,6 (q, ²J_{C-F} = 40 Hz); 156,1 (q, ²J_{C-F} = 40 Hz). ¹⁹F: -76,1* (s); -76,2* (s); -147,1[#] (q, ¹J_{F-11B} = 8,2 Hz, BF₂(TFA)₂⁻, 60,6 %); -147,6[#] (q, ¹J_{F-11B} = 14,4 Hz, BF(TFA)₃⁻, 7,5 %); -147,8/-147,9 (s/q, ¹J_{F-11B} = 3 Hz, ¹⁰BF₃TFA⁻/¹¹BF₃TFA⁻, 30,9 %); -149,4 (s, BF₄⁻, 1,0 %). ¹¹B: 0,87 (d, ¹J_{B-F} = 14,5 Hz, BF(TFA)₃⁻, 16,2 %); 0,50 (t, ¹J_{B-F} = 8,0 Hz, BF₂(TFA)₂⁻, 54,5 %); 0,04 (q, ¹J_{B-F} = 3 Hz, BF₃TFA⁻, 28,9 %); -0,50 (s, BF₄⁻, 0,4 %).

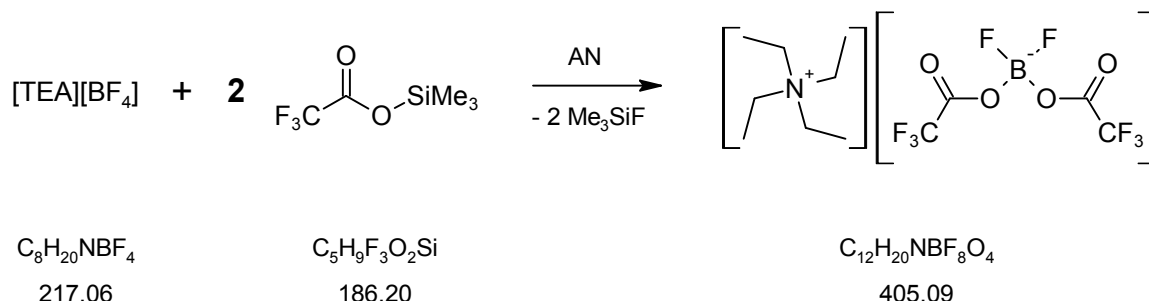
MS-ESI+ [m/z]: 138,9 (BMIM⁺, 100 %); 391,1 (2 BMIM⁺ + TFA⁻, 2 %); 459,2 (2 BMIM⁺ + BF₃TFA⁻, 1 %); 553,2 (2 BMIM⁺ + BF₂(TFA)₂⁻, 17 %); 647,2 (2 BMIM⁺ + BF(TFA)₃⁻, 3 %). **MS-ESI- [m/z]:** 112,8 (TFA⁻, 54 %); 180,7 (BF₃TFA⁻, 2 %); 274,8 (BF₂(TFA)₂⁻, 47 %); 368,8 (BF(TFA)₃⁻, 100 %); 501,1 (2 BF₃TFA⁻ + BMIM⁺, 1 %); 595,1 (BF₃TFA⁻ + BF₂(TFA)₂⁻ + BMIM⁺, 2 %); 689,1 (2 BF₂(TFA)₂⁻ + BMIM⁺, 5 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

[#]: ¹¹B-Hauptsignal jeweils überlagert von ¹⁰B-Nebensignal.

4.3.5.3 Tetraethylammonium-difluoro-bis(trifluoracetato)borat ([TEA][BF₂(TFA)₂])

Reaktionsgleichung

Abb. 4-32: Reaktionsgleichung der [TEA][BF₂(TFA)₂]-Synthese

Durchführung

32,5 g (150 mmol) [TEA][BF₄] wurden in ca. 150 ml AN gelöst, 56,5 g (303 mmol) Trimethylsilyltrifluoracetat hinzugegeben und dann für fünf Tage bei ca. 75 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ¹¹B-NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde das Produkt bei 45 °C / ÖV über Nacht getrocknet. [TEA][BF₂(TFA)₂] wurde als klare farblose RTIL erhalten. Ausbeute: 57,9 g (95 %).

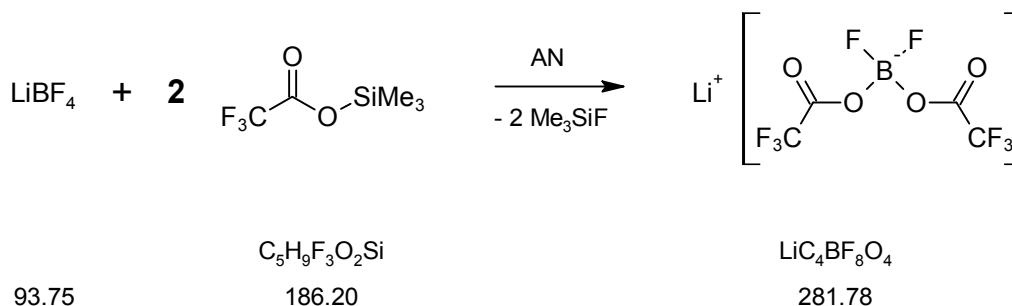
Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-*d*₃): ¹H: 1,22 (tt, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, ³J_{14N-H} = 1,8 Hz, 12 H); 3,18 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 8 H). ¹³C{¹H}: 6,4; 52,0 (t, ¹J_{14N-13C} = 3,3 Hz); 115,3 (q, ¹J_{C-F} = 287 Hz); 155,6 (q, ²J_{C-F} = 41 Hz); 156,0 (q, ²J_{C-F} = 40 Hz). ¹⁹F: -76,1* (s); -76,2* (s); -147,4[#] (q, ¹J_{F-11B} = 7,9 Hz, BF₂(TFA)₂⁻, 58,5 %); -147,7[#] (q, ¹J_{F-11B} = 14,2 Hz, BF(TFA)₃⁻, 6,9 %); -148,0/-148,4 (s/q, ¹J_{F-11B} = 3 Hz, ¹⁰BF₃TFA⁻/¹¹BF₃TFA⁻, 34,5 %); -150,3 (s, BF₄⁻, 0,3 %). ¹¹B: 0,86 (d, ¹J_{B-F} = 14,5 Hz, BF(TFA)₃⁻, 14,8 %); 0,48 (t, ¹J_{B-F} = 8,0 Hz, BF₂(TFA)₂⁻, 62,7 %); 0,03 (q, ¹J_{B-F} = 3 Hz, BF₃TFA⁻, 19,9 %); -0,54 (s, BF₄⁻, 2,6 %).

MS-ESI+ [m/z]: 129,8 (TEA⁺, 100 %), 535,3 (2 TEA⁺ + BF₂(TFA)₂⁻, 12 %), 629,2 (2 TEA⁺ + BF(TFA)₃⁻, 3 %). **MS-ESI- [m/z]:** 112,8 (TFA⁻, 11 %), 274,7 (BF₂(TFA)₂⁻, 49 %), 368,8 (BF(TFA)₃⁻, 100 %), 680,1 (2 BF₂(TFA)₂⁻ + TEA⁺, 4 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

[#]: ¹¹B-Hauptsignal jeweils überlagert von ¹⁰B-Nebensignal.

4.3.5.4 Lithium-difluoro-bis(trifluoracetato)borat ($\text{Li}[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$)**Reaktionsgleichung**Abb. 4-33: Reaktionsgleichung der $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Synthese**Durchführung**

7,03 g (75 mmol) $\text{Li}[\text{BF}_4]$ wurden in ca. 85 ml AN gelöst, 28,2 g (151 mmol) Trimethylsilyltrifluoracetat hinzugegeben und dann für fünf Tage bei ca. 75 °C refluxiert bis die Produktverteilung ungefähr konstant blieb (Kontrolle durch ^{11}B -NMR). Nach Abziehen des ANs am Vakuum wurde eine klebrig-zähflüssige klare Masse erhalten, die laut ^1H -NMR (DMSO-d_6) noch nennenswerte Mengen AN enthielt. Beim Versuch das restliche AN am Hochvakuum bei 40 °C abzuziehen, wurde das Produkt nach kurzer Zeit von der Oberfläche her milchig trübe und erstarrte schließlich innerhalb eines Tages fast vollständig. Das ^1H -NMR zeigte nach einem Tag HV-Trocknung einen unverändert hohen AN-Gehalt. Das ^{11}B -NMR unterschied sich dagegen deutlich von dem vor der HV-Trocknung und zeigte einige neue, unidentifizierte Peaks. Das $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ scheint also nicht vakuumstabil zu sein; siehe dazu auch Ref. ^[16].

Analytik

NMR: δ ([ppm], DMSO-d_6): ^1H : – (Signal von AN bei 2,05 ppm). ^{19}F : –74,0 (s); –75,40* (s); –75,45* (s); –75,70* (s); –144,8 (m, 34,5 %); –145,8 (m, 34,5 %); –146,0 (m, 34,5 %); –146,4 bis –146,4 (m, 34,5 %); –147,4 (s, BF_4^- , 0,3 %). ^{11}B : 0,91 (d, $^1J_{\text{B-F}} = 14,1$ Hz, $\text{BF}(\text{TFA})_3^-$, 17,4 %); 0,46 (t, $^1J_{\text{B-F}} = 7,6$ Hz, $\text{BF}_2(\text{TFA})_2^-$, 43,8 %); –0,05 (s, BF_3TFA^- , 37,2 %); –0,75 (s, BF_4^- , 1,6 %).

*: eng benachbarte NMR-Signale, überlagern sich gegenseitig.

4.3.6 Probeversuche zu weiteren Fluoroborat-Anionen

4.3.6.1 Tetraethylammonium-difluoro-mono(lactato)borat



Reaktionsgleichung

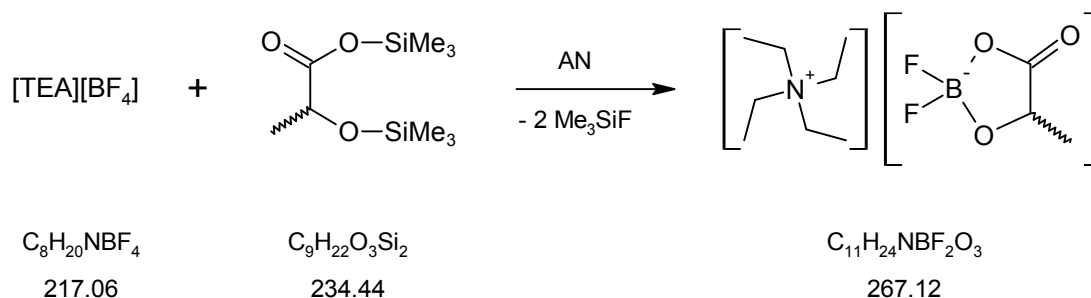


Abb. 4-34: Reaktionsgleichung der $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Lac}]$ -Synthese

Durchführung

4,34 g (20,0 mmol) $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ wurden in ca. 22 ml Acetonitril gelöst und anschließend 4,75 g (20,2 mmol) Bis(trimethylsilyl)-lactat, gelöst in ca. 16 ml AN, bei 45 – 50 °C im Laufe von drei Stunden über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Es wurde acht Tage bei 55 – 60 °C weiter gerührt, dann das AN am Vakuum abgezogen und das Produkt bei für drei Stunden bei 45 °C / ÖV und schließlich über Nacht bei RT / ÖV getrocknet. Als Produkt wurde schließlich eine farblose, trübe, leicht klebrige Masse mit dem Aussehen und der Konsistenz cremigen Honigs erhalten.

Anmerkungen und Bewertung

Während der Reaktion wurden mehrmals NMR-Proben genommen, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-1 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass sich schon mehr $[\text{B}(\text{Lac})_2]^-$ als $[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$ gebildet hat und dass sich die Zusammensetzung im Laufe der Zeit eher zu Lasten von $[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$ entwickelte. Das nach der Trocknung erhaltene Produkt bestand schließlich überwiegend aus $[\text{B}(\text{Lac})_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ in etwa gleichen Teilen, mit nur noch einer geringen Menge an $[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$. Eine Kontrollmessung nach etwa 10 Monaten Lagerung des Produkts im Handschuhkasten ergab erneut eine andere Zusammensetzung, vermutlich stellt sich allmählich ein neues Gleichgewicht ein.

NMR-Probe	[B(Lac) ₂] ⁻ (10,7 ppm)	[BF ₂ Lac] ⁻ (5,37 ppm)	[BF ₄] ⁻ (-0,57 ppm)
4 Tage Reaktionsdauer	34,4 %	26,2 %	39,5 %
7 Tage Reaktionsdauer	35,4 %	24,3 %	40,3 %
Produkt nach Trocknung	47,6 %	6,2 %	46,2 %
Nach 10 Monaten Lagerung	40,9 %	19,5 %	39,6 %

Tab. 4-1: Produktverteilung während / nach der [TEA][BF₂Lac]-Synthese

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Bildung des Bis(lactato)borats gegenüber dem Difluoro-mono(lactato)borat bevorzugt ist. Dies war so aufgrund des Reaktionsverhaltens der entsprechenden Oxalatoborat-Salze nicht zu erwarten. Es bliebe in weiteren Versuchen zu klären, ob mit anderen Kationen evtl. bessere Ergebnisse möglich sind (z. B. auf Grund von direkten oder indirekten Löslichkeitseffekten), oder ob durch eine geänderte Reaktionsführung das Difluoro-mono(lactato)borat in höherer Reinheit gewonnen werden könnte und dann auch stabil isolier- und lagerbar wäre.

Die Konsistenz des Produkts deutet darauf hin, dass [TEA][BF₂Lac] oder [TEA][B(Lac)₂] bzw. das Gemisch daraus bei RT (zäh)flüssig sein könnten und darin teils festes, teils gelöstes [TEA][BF₄] enthalten ist. Interessant wäre auch die Herstellung von reinem [TEA][B(Lac)₂], das evtl. durch die weiter reduzierte Symmetrie und das Vorliegen unterschiedlicher Diastereomere einen niedrigeren Schmelzpunkt als [TEA][B(Ox)₂] aufweisen könnte. Hierbei böte sich zudem der Vergleich der Eigenschaften bei Einsatz racemischer oder enantiomeren-reiner Milchsäure an.

Analytik

NMR: δ ([ppm], AN-d₃): ¹H: 1,20 (tt, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, ³J_{14N-H} = 1,8 Hz, 12 H); 1,22 (d, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 3 H); 3,17 (q, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 8 H); 4,14 (q, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, 1 H). ¹³C{¹H}: 6,4; 19,2*; 19,3*; 19,5*; 51,7 (t, ¹J_{14N-13C} = 3,3 Hz); 65,8; 70,7* (d ?, 3,7 Hz); 70,8 (d ?, 2,2 Hz); 179,8.

¹⁹F{¹H}: -144,0[#] (d / q, ¹J_{F-11B} = 10,2 Hz / ²J_{F-F'} = 86 Hz, 9,1 %, BF₂Lac⁻); -145,7[#] (d / q, ¹J_{F-11B} = 12,1 Hz / ²J_{F-F'} = 87 Hz, 9,1 %, BF₂Lac⁻); -150,1[#] (s, BF₄⁻, 81,8 %).

Die beiden Fluoratome F und F' des BF₂Lac⁻ sind diastereotop und zeigen daher unterschiedliche chem. Verschiebung sowie gegenseitige Kopplung. Das Signal des F bei -144,0 ppm zeigt zudem im ¹⁹F-NMR ein noch komplizierteres Kopplungsmuster als im ¹⁹F{¹H}-NMR, da hier offensichtlich es im Gegensatz zu F' eine ⁴J_{F-H}-Kopplung zum H an C2 des Milchsäurerestes erkennbar ist.

^{11}B : 10,71 (B(Lac)₂, 40,9 %); 5,37 (t, $^1J_{\text{B-F}} = 11,1$ Hz, BF_2Lac^- , 19,5 %), -0,57 (s, BF_4^- , 39,6 %).

Das Signal des Bis(lactato)borats bei 10,71 ppm erscheint wie ein Triplett mit $J \approx 23$ Hz. Dies ist allerdings auf eine Überlagerung der Signale der unterschiedlichen Bis(lactato)borat-Diastereomere zurückzuführen. Bis(lactato)borat kann mit seinen drei (potentiellen) Stereozentren (je ein Stereozentrum an den beiden Lactatgruppen, sowie das Bor-Zentralatom, sofern nicht beide Lactatgruppen die gleich absolute Stereokonfiguration aufweisen) prinzipiell in $2^3 = 8$ Stereokonfigurationen auftreten. Diese sind R,R (2 x); S,S (2 x); R,r,S (2 x) und R,s,S (2 x). Damit ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von R,R/S,S : R,r,S : R,s,S = 4 : 2 : 2, entsprechend dem 1 : 2 : 1 -Intensitätsverhältnis des scheinbaren Triplets.

#: ^{11}B -Hauptsignal jeweils überlagert von ^{10}B -Nebensignal.

4.3.6.2 Tetraethylammonium-difluoro-bis(triflato)borat



Reaktionsgleichung

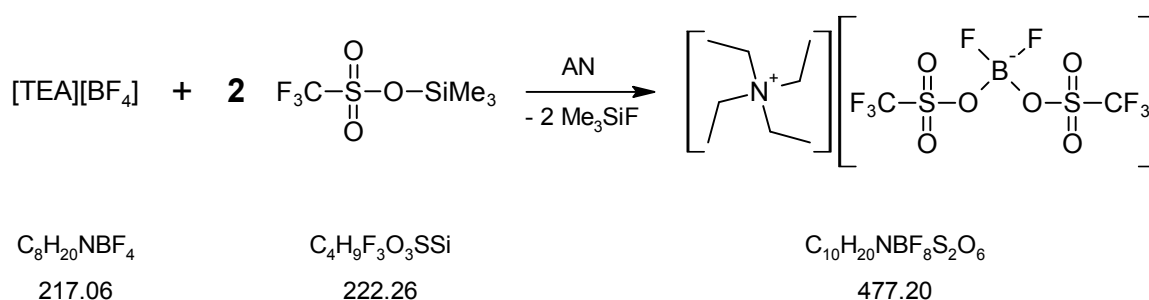


Abb. 4-35: Reaktionsgleichung der $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{Tf})_2]$ -Synthese

Durchführung

3,26 g (15,0 mmol) $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ wurden in ca. 35 ml Acetonitril gelöst und anschließend 6,70 g (30,2 mmol) Trimethylsilyltriflat über eine Hamiltonspritze langsam zugegeben. Der Ansatz wurde dann bei 45 – 50 °C über Nacht und anschließend für acht Tage bei 55 – 60 °C gerührt. Schließlich wurde die Lösung auf RT abgekühlt, um dann das AN am Vakuum abzuziehen. Beim Abkühlen schied sich etwas gel-artiger Niederschlag an der Kolbenwand ab, daher wurde die übrige Lösung in einen neuen Kolben umgefüllt. Nach Abziehen des ANs wurde das leicht trübe Produkt für drei Stunden bei 45 °C / ÖV und schließlich über Nacht bei RT / ÖV getrocknet.

Anmerkungen und Bewertung

Das Produkt [TEA][BF₂(Tf)₂] erwies sich als ziemlich instabil. Mehrere Versuche, das Produkt wieder in AN bzw. AN-d₃ für NMR-Lösungen zu lösen, führten zu einem gelartigen Niederschlag, der sich auch im AN-Überschuss oder in DMSO nicht mehr löste. Das Produkt war dagegen direkt in DMSO selbst löslich, verbunden mit sehr starker Erwärmung, teilweise mit leichter Rauchentwicklung. Das Verhalten trat auch mit über Molsieb getrockneten (NMR-)Lösungsmitteln auf, so dass Hydrolyse als dafür verantwortlicher Prozess eher unwahrscheinlich ist. Die Erwärmung mit DMSO ist vermutlich auf eine sehr hohe Lösungswärme zurückzuführen. Wird zu einer Lösung in DMSO dagegen AN hinzugegeben, tritt kein Niederschlag auf. Ihre Instabilität macht die IL für den Anwendungsbereich unattraktiv, trotz der erwähnenswert geringen Viskosität. Deswegen wie auch wegen der hohen Dichte der IL liegt ein Vergleich mit dem [EMIM][NTf₂] nahe, zumal die Anionen auch strukturell sehr ähnlich sind.

Analytik

Die NMR-Spektren des Produkts wurden in AN-d₃/DMSO-d₆ (ca. 1 : 1) aufgenommen, dies ergab eine im Vergleich zu reinem DMSO-d₆ bessere Auflösung der Signale.

NMR: δ (ppm), AN-d₃/DMSO-d₆): ¹H: 1,19 (tt, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, ⁵J_{14N-H} = 1,8 Hz, 12 H); 3,20 (q, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 8 H). ¹³C{¹H}: 6,4; 52,2 (t, ¹J_{14N-13C} = 3,0 Hz); 120,4 (q, ¹J_{C-F} = 321 Hz). ¹⁹F: -77,5 (s); -143,7[#] (q, ¹J_{F-11B} = 12,3 Hz, BF₂(Tf)₂⁻, 68,2 %); -146,2[#] (q, ¹J_{F-11B} = 3,9 Hz, BF₃Tf⁻, 31,8 %). ¹¹B: 3,99 (d, ¹J_{B-F} = 26,2 Hz, BFTf₃⁻, 3,1 %); 3,30 (t, ¹J_{B-F} = 12,7 Hz, BF₂(Tf)₂⁻, 80,6 %); 2,65 (q, ¹J_{B-F} = 3 Hz, BF₃Tf⁻, 16,0 %); -0,54 ppm (s, BF₄⁻, 0,3 %).

[#]: ¹¹B-Hauptsignal jeweils überlagert von ¹⁰B-Nebensignal.

4.3.7 Zur Reinheit der synthetisierten Salze mit gemischten Fluoroborat-Anionen

Allgemeines

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aller ILs waren keine nennenswerten Signale von Verunreinigungen bzw. Edukten erkennbar. Die ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren zeigten Signale entsprechend der anionischen Zusammensetzung / Produktverteilung.

Während Li[BF₂Ox] und Li[BF₂Ma] leicht als nahezu AN-freies Pulver erhalten werden konnte, war dies bei Li[BF₂(Ac)₂] und Li[BF₂(TFA)₂] nicht möglich, da beim Abziehen des Lösungsmittels am Vakuum eine äußerst zähe, klebrige Masse erhalten wurde, die schließlich glasartig fast völlig erstarrte (Fließverhalten bei RT nur noch im

Tages- bis Wochenzeitraum erkennbar). Diese Masse enthält nach NMR-Messungen noch ca. 2 – 4 Äquivalente AN, die auch am Hochvakuum nicht mehr entfernt werden konnten, da die Masse zu kompakt vorlag und bei $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ zudem Zersetzung auftrat.

Versuche, $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ und $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ durch Ausfällen / Auskristallisieren aus Lösung als reinere Substanzen zu erhalten, brachten nur mäßigen Erfolg.ⁱ Details hierzu finden sich in Ref. [16]. Die verschiedenen anionischen Spezies weisen unterschiedliches Löslichkeitsverhalten auf, was zwar evtl. zur Auftrennung der einzelnen anionischen Spezies ausgenutzt werden könnte, allerdings stehen diese in Lösung anscheinend in einem sich immer wieder neu einstellenden Gleichgewicht.

Chloridgehalt

Alle ILs zeigten bei Zugabe von konz. AgNO_3 -Lösung keine Niederschlagsbildung. Damit können die ILs als halogenidfrei (mit Ausnahme von Fluorid) angesehen werden, der Chloridgehalt liegt im Bereich der Tetrafluoroborat-Edukte, d. h. bei max. ca. 20 ppm.

Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehalts der Borat-ILs erwies sich als teilweise schwierig und ungenau, da, wie in Kap. 3.3 bereits erwähnt, Nebenreaktionen der Borate mit den Reagenzien stattfinden können.

Für die $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze war kein Wassergehalt bestimmbar, da die Nebenreaktionen so schnell erfolgten, dass die Titration zu keinem Endpunkt kommen konnte. Dieser Effekt ließ sich qualitativ auch gut anhand der stets binnen Sekunden wiederkehrenden Entfärbung der Lösung beobachten, wenn die Zugabe des iodhaltigen Titrators gestoppt wurde.

Bei den $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salzen erfolgten die Nebenreaktionen nicht so schnell, dass eine Bestimmung des Wassergehaltes gänzlich unmöglich gewesen wäre. Allerdings trat eine merkliche Übertitration auf. Daher wurde nach jeder Messung eine Blindmessung durchgeführt, bei der keine neue Substanz zugegeben wurde. Der hierbei bestimmte „Wassergehalt“ wurde dann als Blindwert von der vorangegangenen Messung abgezogen. Desweiteren war es nötig, die Lösung in der Messzelle nach wenigen Einzelmessungen zu wechseln, da mit zunehmendem Gehalt an $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ der Blindwert immer größer wurde und schließlich die Titration nicht mehr zum Ende kam.

ⁱ Mein Dank gilt Marius Amereller für die Unterstützung bei den Synthesen und Reinigungsversuchen der verschiedenen Li-Salze.

Die $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Salze verhielten sich vergleichbar zu den $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salzen, allerdings waren der Effekt und die abgezogenen Blindwerte deutlich geringer. Dies steht im Einklang mit den Hydrolysemessungen (Kap. 5.4), die eine deutlich langsamere Hydrolyse des $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ im Vergleich zum $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ zeigt.

Die $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Salze ließen sich dagegen scheinbar problemlos titrieren, die Titrations hatten einen stabilen Endpunkt. Allerdings zeigten die Hydrolyseversuche für die $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Salze, dass anfangs eine sehr schnelle Reaktion, vergleichbar mit den $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salzen auftritt. Zusammen mit der Tatsache, dass sich die Wassergehalte vor und nach der Trocknung über P_2O_5 kaum unterscheidenⁱ, lässt dies die Vermutung zu, dass hier ebenfalls zumindest ein Teil des bestimmten Wassergehalts auf Nebenreaktionen mit den Karl Fischer-Reagenzien zurückzuführen ist. Dass dann die Nebenreaktionen nicht wie bei den $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salzen immer weiter voranschritten, könnte an der geringeren Säurestärke der freigesetzten Essigsäure liegen, wodurch die Veresterung der Essigsäure hier evtl. nicht auftritt, bei der Trifluoressigsäure der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze hingegen schon.

ⁱ Diese Trocknungsmethode war bei den klassischen ILs (4.2) hingegen sehr effektiv.

5 MESSUNGEN UND AUSWERTUNGEN

5.1 Dichtemessungen

Die Resultate der temperaturabhängigen Dichtemessungen sind in Abb. 5-1 dargestellt.

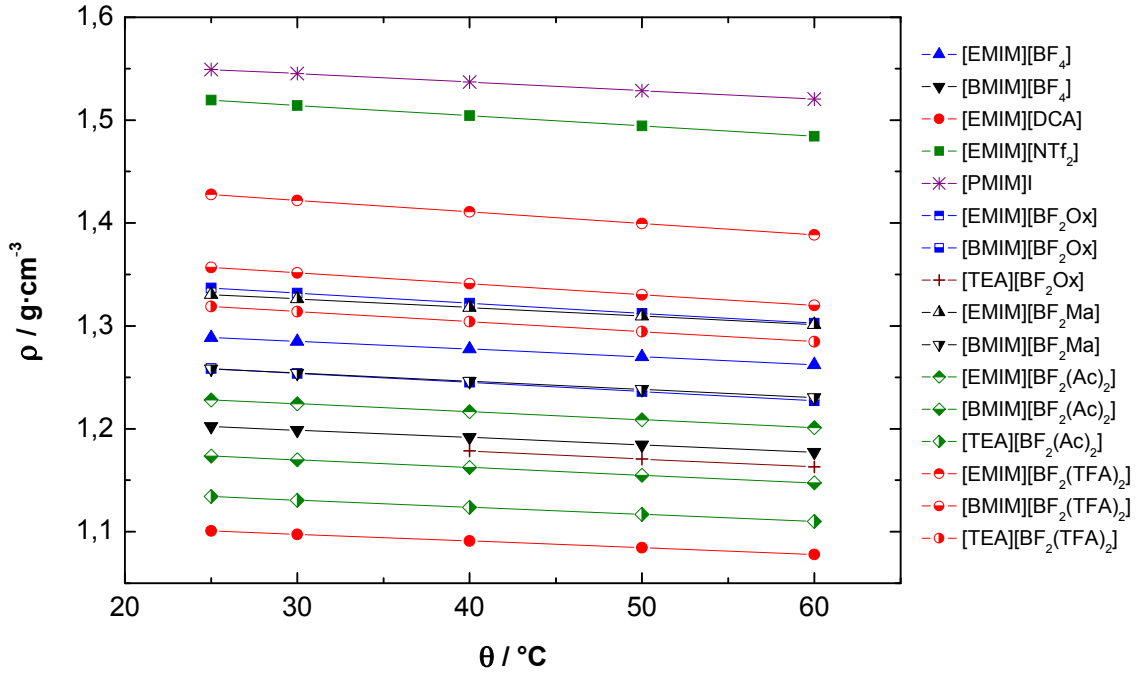


Abb. 5-1: Plot der gemessenen Dichten der synthetisierten ILs bei 25 – 60 °C.

Die übrigen Messwerte und die Fit-Parameter der zugehörigen quadratischen Fits der Daten nach $\rho(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2$ finden sich im Anhang 7.1. Im gemessenen Temperaturbereich liegt ein nahezu linearer ρ - T -Zusammenhang vor; die bei anderen Temperaturen benötigten Dichten lassen sich mit Hilfe des quadratischen Fits in ausreichender Genauigkeit inter- bzw. extrapolieren.

Aus den Dichten der ILs lässt sich deren (mittleres) Molvolumen V_m bestimmen, vgl. Gl. (5.1), und aus der näherungsweise linearen Temperaturabhängigkeit der Dichten der thermische Volumenausdehnungskoeffizient γ , vgl. Gl. (5.2).

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (5.1)$$

$$\gamma = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5.2)$$

Bei 25 °C erhält man für die einzelnen ILs die in Tab. 5-1 aufgeführten Werte:

Ionic Liquid	M	$\rho(25^\circ\text{C})$	$V_m(25^\circ\text{C})$	$\gamma(25^\circ\text{C})$
	[g·mol ⁻¹]	[g·cm ⁻³]	[cm ³ ·mol ⁻¹]	[10 ⁻⁴ K ⁻¹]
[EMIM][BF ₄]	197,97	1,2888	153,61	5,846
[BMIM][BF ₄]	226,02	1,2024	187,97	5,960
[EMIM][DCA]	177,21	1,1008	160,98	5,915
[EMIM][NTf ₂]	391,31	1,5193	257,56	6,596
[PMIM]I	252,10	1,5492	162,73	5,274
[EMIM][BF ₂ Ox]	247,99	1,3368	185,51	7,441
[BMIM][BF ₂ Ox]	276,40	1,2586	219,61	7,145
[EMIM][BF ₂ Ma]	262,02	1,3306	196,92	6,379
[BMIM][BF ₂ Ma]	290,07	1,2583	230,52	6,391
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	287,06	1,2282	233,72	6,275
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	306,11	1,1736	260,83	6,315
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	297,15	1,1343	261,97	6,182
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	386,00	1,4278	270,34	7,931
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	414,06	1,3569	305,15	7,888
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	405,09	1,3189	307,14	7,428

Tab. 5-1: Dichte, Molvolumen und Volumenausdehnungskoeffizient der RTILs bei 25 °C.

Die Dichte ρ nimmt für ein gegebenes Anion stets in der Reihe der Kationen [EMIM]⁺ > [BMIM]⁺ > [TEA]⁺ ab, das Molvolumen entsprechend zu. Dies stimmt überein mit dem Trend der berechneten Kationen-Volumen, siehe Tab. 5-18. Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient hingegen ist eher innerhalb einer Anionenklasse vergleichbar und weniger vom Kation abhängig, siehe Tab. 5-2.

Anion	[BF ₄] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻
$\bar{\gamma}(25^\circ\text{C}) / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	5,90 ± 0,06	7,19 ± 0,25	6,385 ± 0,006	6,26 ± 0,07	7,75 ± 0,32

Tab. 5-2: Mittelwerte des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten.

5.2 Thermische Analyse der ILs

5.2.1 DSC-Messungen

Die Thermische Analyse aller ILs wurde an einer *Mettler Toledo DSC 30* durchgeführt und mit der zugehörigen Software ausgewertet, vgl. Kap. 3.5.

In Tab. 5-3 sind die Ergebnisse der DSC-Messungen zusammengefasst; Details (alle Messkurven und deren Auswertung) finden sich im Anhang 7.2. Alle Messungen wurden bei einer Scanrate $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt.

Ionic Liquid	θ_G	Δc_p^G	θ_c	ΔH_c	θ_{fus}	ΔH_{fus}
	[°C]	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	[°C]	[kJ·mol ⁻¹]	[°C]	[kJ·mol ⁻¹]
[EMIM][BF ₄]	-93,0	61	-	-	14,2	10,6
[BMIM][BF ₄]	-83,8	77	-	-	-	-
[EMIM][DCA]	-93,4	99	-64,2 ^a	-6,5 ^a	-4,1	19,5
			-49,7 ^a	-6,9 ^a		
			-34,1 ^a	-0,44 ^a		
[EMIM][NTf ₂]	-97,9 ^b	-	-48,5	-14,6	-16,0 -9,7	5,8 15,0
[PMIM]I	-60,6	73	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ Ox]	-63,9	101	-25,2 ^a	-11,0 ^a	21,2	18,8
[BMIM][BF ₂ Ox]	-65,4	150	-17,4 ^a	-13,2 ^a	5,8	12,6
[TEA][BF ₂ Ox]	-	-	-7,9	-11,3	0,6	12,4
			27,4	-4,6	32,6	3,7
[EMIM][BF ₂ Ma]	-60,8	141	-	-	-	-
[BMIM][BF ₂ Ma]	-61,3	152	-	-	-	-
[TEA][BF ₂ Ma]	-	-	49,6	-7,4	60,2	8,7
			57,0	-13,14	65,8	12,0
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	-67,4	148	-	-	-	-
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	-66,0	156	-	-	-	-
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	-71,2	166	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	-85,4	186	-	-	-	-
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	-83,9	195	-	-	-	-
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	-87,3	151	-42,5 ^a	-16,0 ^a	25,4	17,1

Tab. 5-3: Ergebnisse der DSC-Messungen. ^a: Exothermer Kristallisationspeak tritt beim Aufheizen auf. ^b: Übereinstimmend extrapoliert aus dem Schmelzpunkt mit der $T_G/T_{fus} \approx 2/3$ -Regel, und aus dem mittleren Unterschied zwischen T_G und T_θ aus den VFT-Fits (siehe Kap. 5.5).

Bewertung und Diskussion der DSC-Messungen

Die Glasübergangstemperaturen aus der Auswertung der Abkühl-Scans (θ_g^\downarrow) sind im Mittel aller Messungen etwa 1 K niedriger als die der Aufheiz-Scans (θ_g^\uparrow). Daraus wurde der Glaspunkt θ_g gemittelt. Der Sprung Δc_p^G der Wärmekapazität beim Glasübergang wurde aus den gemittelten Stufenhöhen ΔP_g^\downarrow (beim Abkühlen) und der Scanrate β mit $\Delta c_p^G = \Delta P_g^\downarrow / \beta$ berechnet. Zum Vergleich der gemessenen Glasübergangstemperaturen mit den Werten von T_0 aus den Vogel-Fulcher-Tammann-Fits (VFT-Fits) siehe Kap. 5.5.

Wie aus Tab. 5-3 ersichtlich ist, wurde bei allen RTILs mit Ausnahme von [EMIM][NTf₂] beim Abkühlen und Aufheizen jeweils ein Glasübergang beobachtet. Die bei RT festen Salze [TEA][BF₂Ox] und [TEA][BF₂Ma] zeigen jeweils zwei exotherme Peaks beim Abkühlen (flüssig-fest- und fest-fest-Übergang) und zwei entsprechende endotherme Peaks (fest-fest- und fest-flüssig-Übergang) beim Aufheizen.

Der Übergang des [TEA][BF₂Ox] bei etwa 0 °C hat relativ zum Schmelzen bei 33 °C eine hohe Umwandlungsenthalpie, die eigentliche Schmelzenthalpie ist dagegen relativ klein. Eventuell liegt daher im Bereich von 0 – 33 °C ein „partiell geschmolzener“ Festkörper vor. Dies würde zum äußeren Anschein des [TEA][BF₂Ox] bei Raumtemperatur passen, denn es sieht nicht kristallin aus, sondern eher wie ein halbtransparenter, leicht milchig trüber, glasartig erstarrter Festkörper. Weitere Untersuchungen zur Festkörperstruktur und ob z. B. in diesem Zustand ein Festkörper-Ionenleiter vorliegt, wären hier interessant.

[EMIM][BF₂Ox], [BMIM][BF₂Ox] und [TEA][BF₂(TFA)₂] zeigen beim Abkühlen lediglich einen Glasübergang, beim anschließenden Aufheizen erfolgt dann nach dem Glasübergang erst die exotherme Kristallisation und dann bei noch höherer Temperatur der endotherme Schmelzpeak. [EMIM][DCA] zeigt sogar drei sukzessive auftretende exotherme Peaks beim Aufheiz-Scan. Beim [EMIM][BF₄] wurde dagegen lediglich der Schmelzvorgang beobachtet, nicht aber der Kristallisationsvorgang. Dies wäre z. B. damit erklärbar, dass die Kristallisation während der Tieftemperatur-Haltezeit des Scanprogramms auftrat.

Es zeigte sich, dass der Wärmekapazitätssprung beim Glasübergang mit dem Molvolumen korreliert, allerdings streuen die Werte doch merklich.

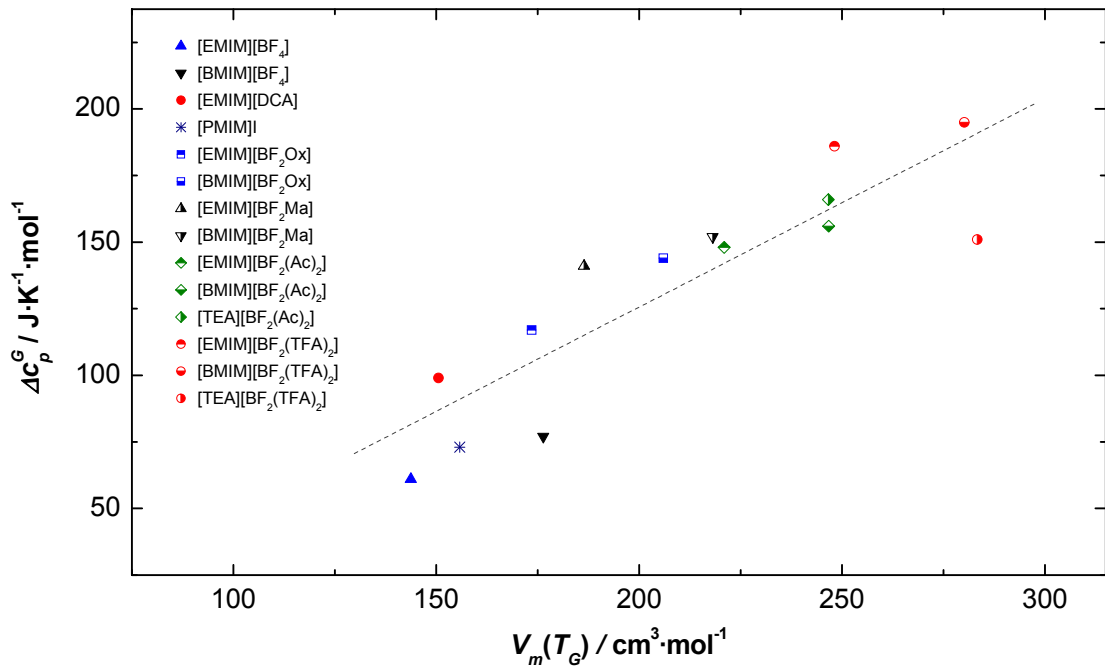


Abb. 5-2: Auftragung des Wärmekapazitätssprung gegen das Molvolumen aller gemessenen ILs.

Für den linearen Fit erhält man: $\Delta c_p^G = (-31,0 \pm 26,4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + (0,783 \pm 0,123) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot V_m(T_G)$, mit $R^2 = 0,771$. Δc_p^G von $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ fällt etwas aus dem Rahmen, es scheint etwas zu klein zu sein. Unter Ausschluss dieses Wertes erhalte man $\Delta c_p^G = (-56,4 \pm 23,0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + (0,923 \pm 0,110) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot V_m(T_G)$, mit $R^2 = 0,864$. Das Molvolumen wurde jeweils mit Hilfe der Ergebnisse der Dichtemessungen (Kap. 5.1) auf die Glasübergangstemperatur extrapoliert.

5.2.2 TGA-Messungen

Die thermische Stabilität der ILs wurde an einer *Perkin-Elmer TGA 7* im Bereich von 30 – 600 °C gemessen und mit der zugehörigen Software ausgewertet, vgl. Kap. 3.6. Die Thermogramme in Abb. 5-3 bis Abb. 5-7 geben einen Überblick über das thermische Zersetzungsverhalten sowohl der neuen Fluoroborat-ILs wie auch der übrigen klassischen ILs. Aufgetragen ist die relative Massenänderung m/m_0 gegen die Temperatur. Details (einzelne Messkurven und deren Auswertung) finden sich im Anhang 7.3.

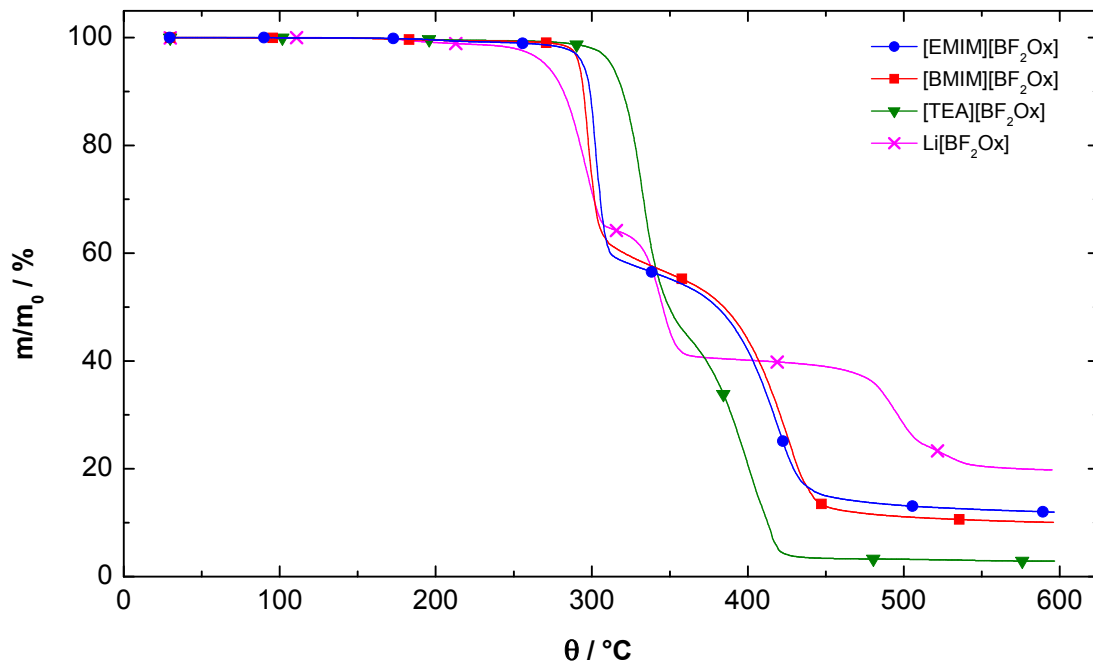


Abb. 5-3: TGA-Messungen der [BF₂Ox]-Salze.

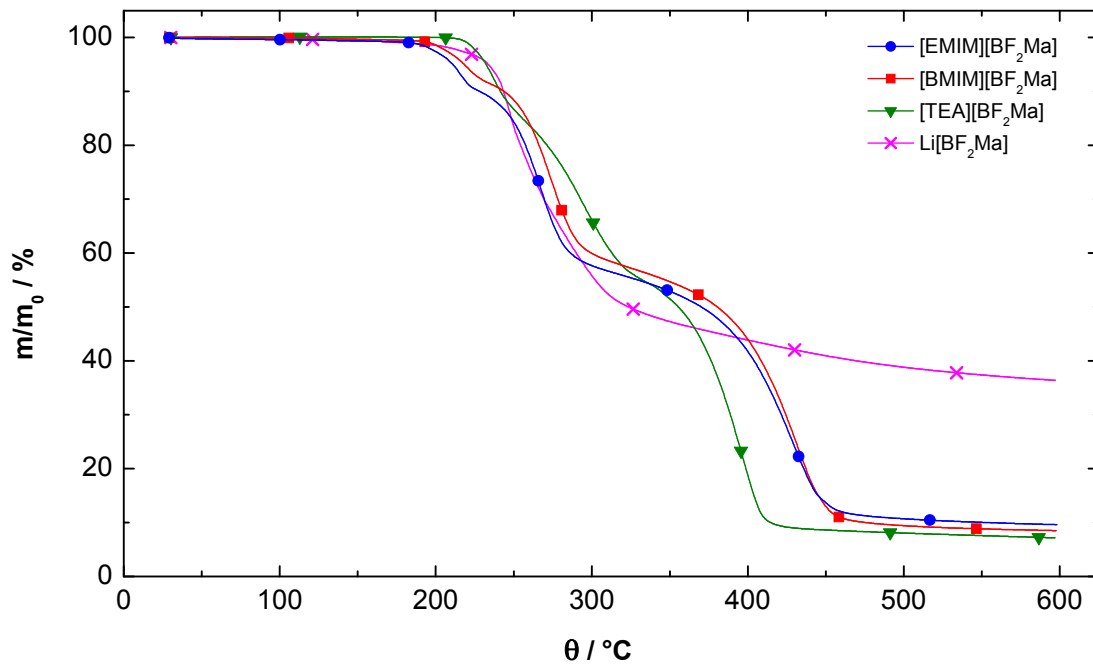
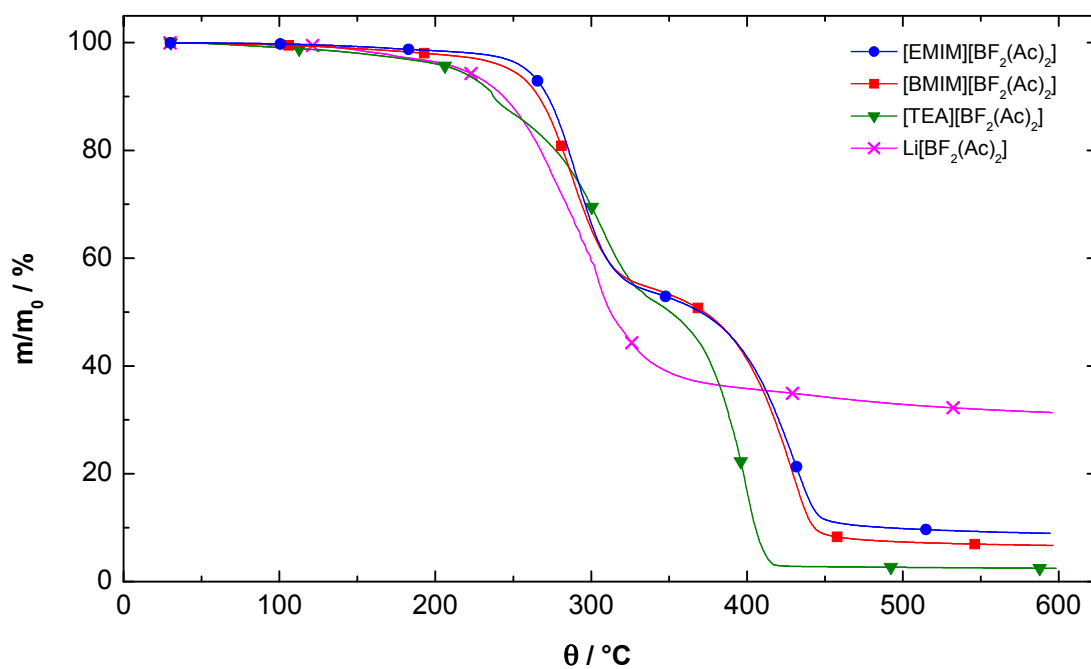
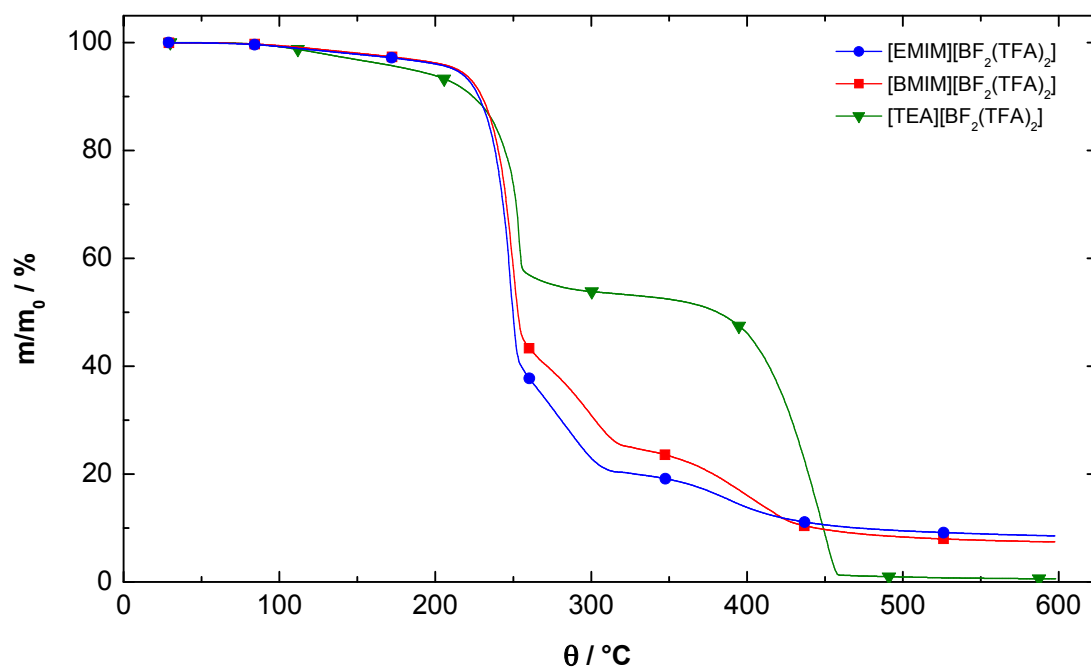


Abb. 5-4: TGA-Messungen der [BF₂Ma]-Salze.

Abb. 5-5: TGA-Messungen der [BF₂(Ac)₂]-Salze.Abb. 5-6: TGA-Messungen der [BF₂(TFA)₂]-Salze.

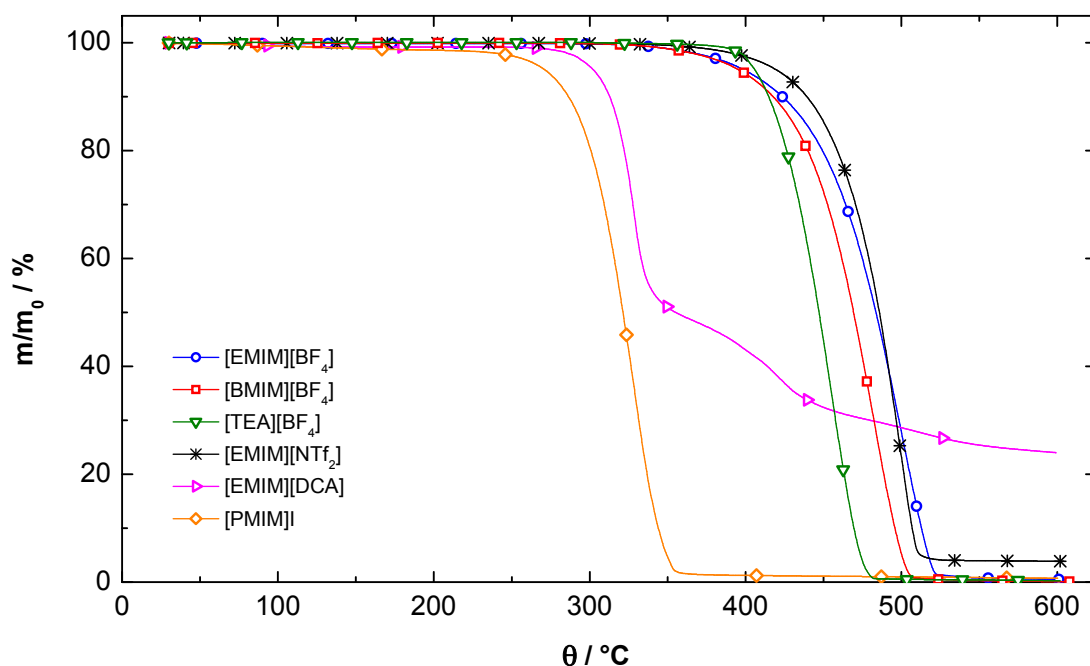


Abb. 5-7: TGA-Messungen der übrigen ILs.

In Tab. 5-4 sind die Ergebnisse der TGA-Messungen zusammengefasst. Die Zersetzung läuft zum Teil in mehrstufigen Prozessen ab. θ_{dec} gibt die Zersetzungstemperatur (Onset-Analyse) der ersten Stufe an, N_{Stufen} die Anzahl der beobachteten Zersetzungsstufen, und m_{Rest} den verbliebenen Massenanteil des Rückstands bei Beendigung der Messung bei 600 °C in Prozent, bezogen auf die Anfangsmasse.

Ionic Liquid	θ_{dec} [°C]	N_{Stufen}	m_{Rest} [%]
[EMIM][DCA]	313	2	24
[EMIM][NTf ₂]	463	1	4
[PMIM]I	297	1	1
[EMIM][BF ₄]	450	1	1
[BMIM][BF ₄]	439	1	0
[TEA][BF ₄]	422	1	0
[EMIM][BF ₂ Ox]	297	2	12
[BMIM][BF ₂ Ox]	292	2	10
[TEA][BF ₂ Ox]	319	2	3
Li[BF ₂ Ox]	278	3 (5)	20
[EMIM][BF ₂ Ma]	202	3	10
[BMIM][BF ₂ Ma]	202	3	9
[TEA][BF ₂ Ma]	224	3	7
Li[BF ₂ Ma]	234	(1)	36
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	267	2	9
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	262	2	7
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	229	3	2
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	238	3	9
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	237	3	7
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	248	2	1

Tab. 5-4: Zusammenfassung der Ergebnisse der TGA-Messungen.

Bewertung und Diskussion der TGA-Messungen

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der TGA-Messungen ist uneinheitlich, Abweichungen im Bereich von 3 – 5 °C waren durchaus üblich. Einige Salze, z. B. [EMIM][NTf₂], [PMIM]I oder [TEA][BF₄] lieferten dagegen mehrfach absolut reproduzierbare Ergebnisse. Generell problematisch ist das Befüllen des Tiegels an Luft, da dabei die hygroskopischen ILs Wasser aufnehmen. Dies kann die Zersetzung der Fluoroborat-ILs durch Hydrolysereaktionen der Anionen beeinflussen. Am stärksten betroffen davon waren die besonders hydrolysesensitiven [BF₂(TFA)₂]-Salze, die schon bei geringfügig längerem Luftzutritt (≈ 1 min) eine scheinbar deutlich geringere thermische Stabilität aufwiesen.

Kationen-Einfluss bei ILs mit gleichen Anionen:

Die [EMIM]- und [BMIM]-Salze haben sehr ähnliche Zersetzungstemperaturen und vergleichbare Zersetzungsprozesse; die [EMIM]-Salze sind dabei tendenziell etwas stabiler als die [BMIM]-Salze. Der Vergleich zwischen [EMIM]⁺ bzw. [BMIM]⁺ einerseits und [TEA]⁺ andererseits zeigt dagegen keinen einheitlichen Trend für die Zersetzungstemperaturen. Generell ist aber der Einfluss der Anionen auf die thermische Stabilität der Salze i. A. größer als der der Kationen.

Deutlichere Unterschiede zeigen sich dagegen beim Ablauf der Zersetzung, insbesondere bei den [BF₂(Ac)₂]- und [BF₂(TFA)₂]-ILs.

Anionen-Einfluss bei ILs mit gleichen Kationen:

Die TGA-Messungen führen zu folgender Reihenfolge der thermischen Stabilität der Fluoroborat-Anionen (θ_{dec}^* : Mittelwert der [EMIM]- und [BMIM]-Salze):

Anion:	[BF ₄] ⁻	>	[BF ₂ Ox] ⁻	>	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	>	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	>	[BF ₂ Ma] ⁻
θ_{dec}^* :	445 °C	>	295 °C	>	265 °C	>	238 °C	>	202 °C

Tab. 5-5: Vergleich der thermischen Stabilität der Fluoroborat-Anionen-basierten ILs.

Bemerkenswert ist der deutliche Unterscheid zwischen [BF₂Ox]⁻ und [BF₂Ma]⁻. Die hier ermittelte relativ geringe thermische Stabilität der [BF₂Ma]-Salze steht im Einklang zu den Beobachtungen bei der Synthese (Gelbfärbung) sowie der Untersuchung der thermischen Langzeitstabilität, siehe Kap. 5.3.2.

Beim Vergleich der einzelnen Stufen der thermischen Zersetzung mit verschiedenen Anionen sind für die 1,3-Dialkylimidazoliumsalze sowohl Unterschiede wie auch Gemeinsamkeiten feststellbar, siehe Tab. 5-6. Die Zersetzung verläuft für Salze mit [BF₄]⁻ einstufig, mit [BF₂Ox]⁻ und [BF₂(Ac)₂]⁻ zweistufig und mit [BF₂Ma]⁻ und [BF₂(TFA)₂]⁻ dreistufig.

Anion	θ'_{dec}	θ''_{dec}	θ'''_{dec}	m'_{dec}	m''_{dec}	m'''_{dec}	m_{Rest}
	[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]
[BF₄]⁻	-	-	445 °C	-	-	1	0
[BF₂Ox]⁻	-	295 °C	396 °C	-	61	15	11
[BF₂Ma]⁻	202 °C	254 °C	397 °C	92	60	13	10
[BF₂(Ac)₂]⁻	-	265 °C	398 °C	-	56	10	8
[BF₂(TFA)₂]⁻	238 °C	(\approx 290 °C)	364 °C	44	23	10	8

Tab. 5-6: Vergleich der einzelnen Zersetzungsschritte verschiedener Fluoroborat-Anionen-basierter ILs (Mittelwerte für [EMIM]- und [BMIM]-Salze).

Die beiden letzten Zersetzungsschritte von [EMIM]/[BMIM][BF₂Ox], [EMIM]/[BMIM][BF₂Ma] und [EMIM]/[BMIM][BF₂(Ac)₂] sind sowohl bezüglich der Onset-Temperaturen wie der zugehörigen prozentualen Massenänderung vergleichbar, so dass man von vergleichbaren Reaktionen, Zwischen- und Endprodukten ausgehen kann. Bei [EMIM]/[BMIM][BF₂Ma] erfolgt lediglich vorher ein dritter Prozess bei noch niedrigeren Temperaturen. Die Zersetzung von [EMIM]/[BMIM][BF₂(TFA)₂] erfolgt dagegen wahrscheinlich über einen anderen Weg, wie die TGA-Messkurven zeigen. Möglicherweise spielt hier die Hydrolyse aufgrund des Luftkontakts bei der Probenbereitung sowie die Labilität der TFA-Liganden am Borat eine signifikante Rolle.

5.3 Produktverteilung und Langzeitstabilität

Die ILs mit den gemischten Fluoroborat-Anionen zeigen alle eine gewisse Anionen-Produktverteilung. Die Zusammensetzung ist aus den ^{11}B -NMR-Messungen erhältlich, bei denen sämtliche Borat-Spezies erfasst und anteilmäßig quantifiziert werden können.ⁱ Die Auswertung für die einzelnen ILs ergibt, dass die Kationen kaum Einfluss auf die Anionen-Zusammensetzung haben und daher die Ergebnisse für jeden Anionentyp gemittelt werden können.

Anion	Produktverteilung	
	Hauptkomponente	Nebenprodukte
$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$	98 – 99 % $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$	1 % $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$, 1 % $[\text{BF}_4]^-$
$[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$	85 – 90 % $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$	5 – 7 % $[\text{B}(\text{Ma})_2]^-$, 5 – 7 % $[\text{BF}_4]^-$
$[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$	46 % $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$	32 % $[\text{BF}_3\text{Ac}]^-$, 17 % $[\text{BF}(\text{Ac})_3]^-$, 5 % $[\text{BF}_4]^-$
$[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$	57 % $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$	27 % $[\text{BF}_3\text{TFA}]^-$, 15 % $[\text{BF}(\text{TFA})_3]^-$, 1 % $[\text{BF}_4]^-$
$[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$	84 % $[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$	13 % $[\text{BF}_3\text{Tf}]^-$, 3 % $[\text{BF}(\text{Tf})_3]^-$

Tab. 5-7: Unterschiedliche Produktverteilungen bei den verschiedenen gemischten Fluoroboraten.

Im Fall der $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ - und $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ -ILs stellt man fest, dass die Bildung des $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ mit weniger Nebenprodukten erfolgt. Der Fünfring mit dem stärker elektronenziehenden Oxalatrest ist also für das Difluoro-Chelatoborat offensichtlich günstiger als der Sechsring mit dem Malonatrest. Im Fall der gemischten Fluoroborate mit den einzähnigen Liganden zeigt sich klar, dass die Produktverteilung nicht einer nur statistischen Liganden-Verteilung (wie in Tab. 3-2 aufgeführt) folgt, sondern dass die einzelnen Spezies unterschiedlich bevorzugt sind. Der Anteil an $[\text{BF}_2(\text{X})_2]^-$ steigt mit zunehmend elektronenziehender Wirkung des X in der Reihe Acetat (46 %), Trifluoracetat (57 %), Triflat (84 %) an. Bei den Nebenkomponten ist jeweils $[\text{BF}_3\text{X}]^-$ stärker vertreten als $[\text{BFX}_3]^-$, gleichzeitig nimmt der Gehalt an restlichem $[\text{BF}_4]^-$ mit zunehmend elektronenziehender Wirkung des X ab.

Zur Bewertung der thermischen Langzeitstabilität der ILs und um zu untersuchen, ob die Produktverteilung nach der Synthese nur aus kinetischen Gründen bei der Reaktion

ⁱ Mein besonderer Dank gilt Christina Putz für die sorgfältige Auswertung eines Großteils der NMR-Spektren zur Bestimmung der Anionen-Produktverteilung.

zustande kam, wurden Proben bei 60 °C und RT gelagert und die Anionenzusammensetzung über einen längeren Zeitraum hinweg per ^{11}B -NMR verfolgt.

Die folgenden Balken-Diagramme zeigen die relativen Zusammensetzungen der verschiedenen Salze im Laufe der Zeit, jeweils für die Proben bei RT und 60 °C. Die Probe zum Zeitpunkt Null ist für RT und 60 °C identisch. Die zugehörigen numerischen Daten finden sich im Anhang 7.4.

5.3.1 Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze

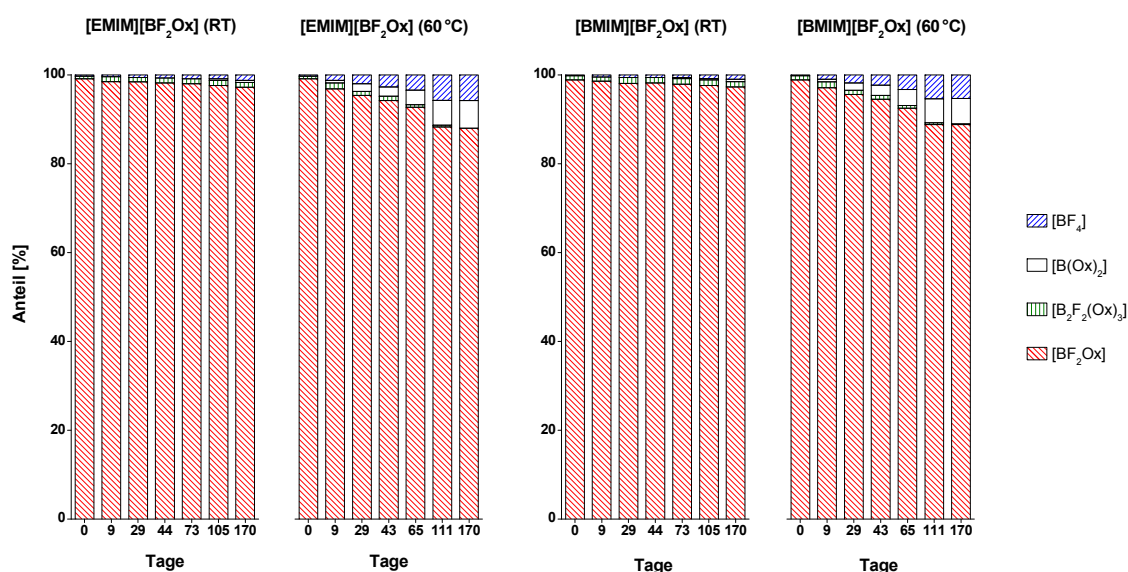


Abb. 5-8: Stabilität von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$.

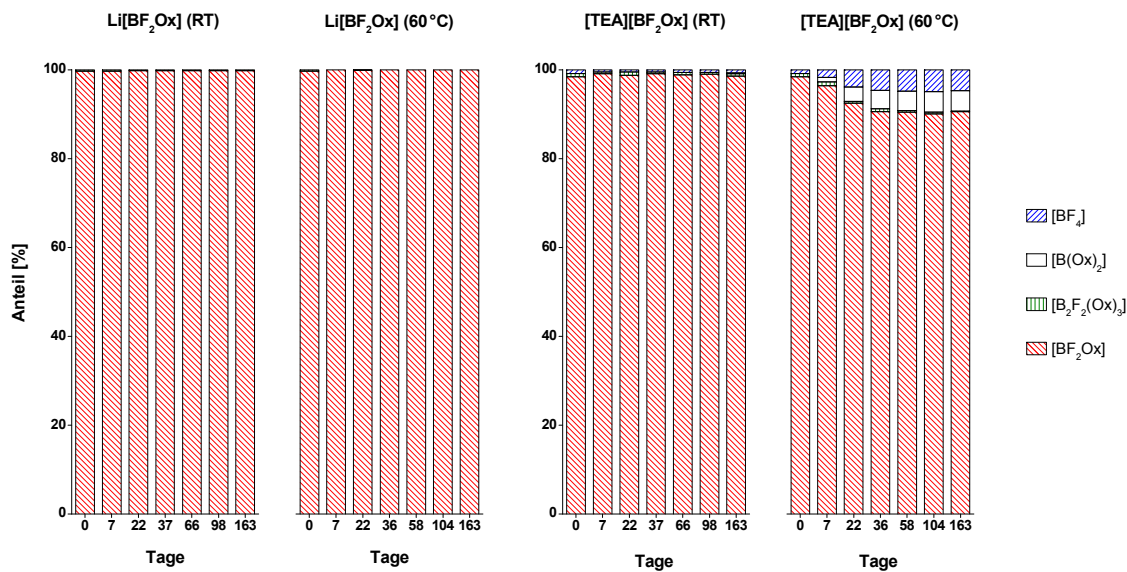


Abb. 5-9: Stabilität von Li[BF₂Ox] und [TEA][BF₂Ox].

5.3.2 Difluoro-mono(malonato)borat-Salze

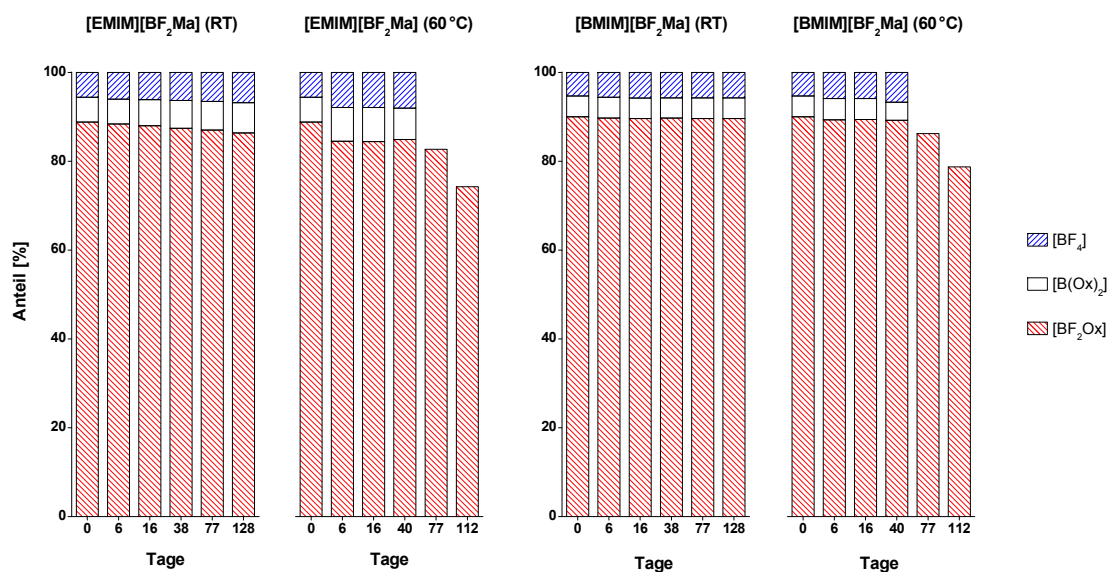
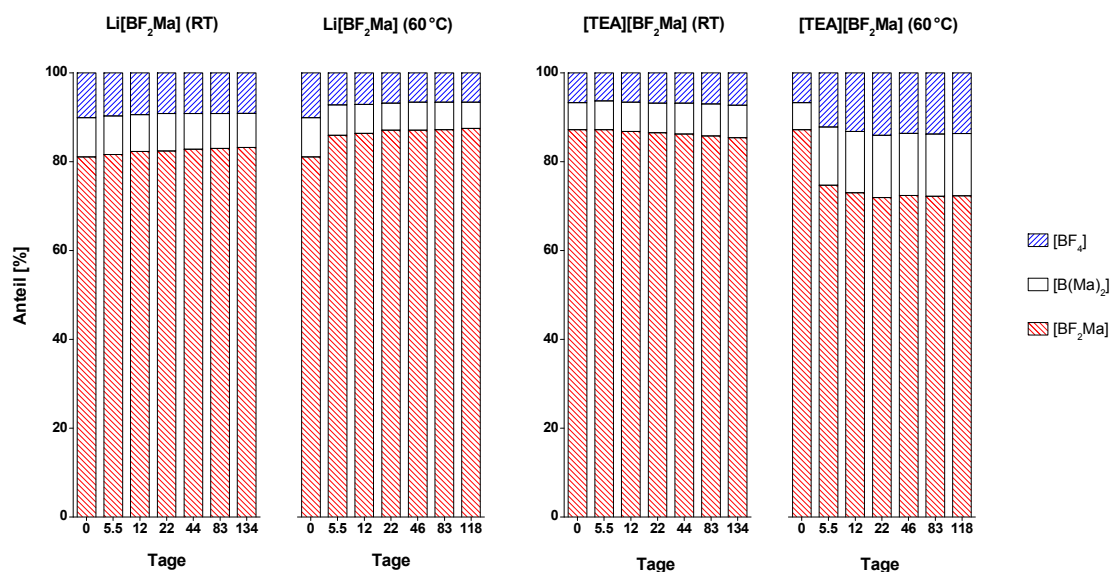
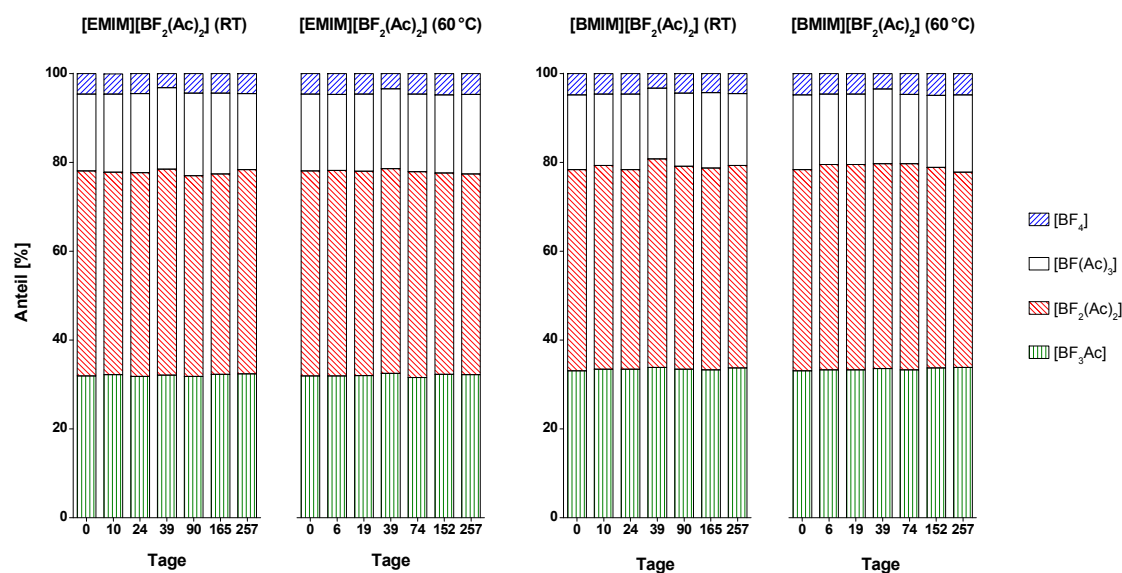


Abb. 5-10: Stabilität von [EMIM][BF₂Ma] und [BMIM][BF₂Ma].

Abb. 5-11: Stabilität von Li[BF₂Ma] und [TEA][BF₂Ma].

5.3.3 Difluoro-bis(acetato)borat- und Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze

Abb. 5-12: Stabilität von [EMIM][BF₂(Ac)₂] und [BMIM][BF₂(Ac)₂].

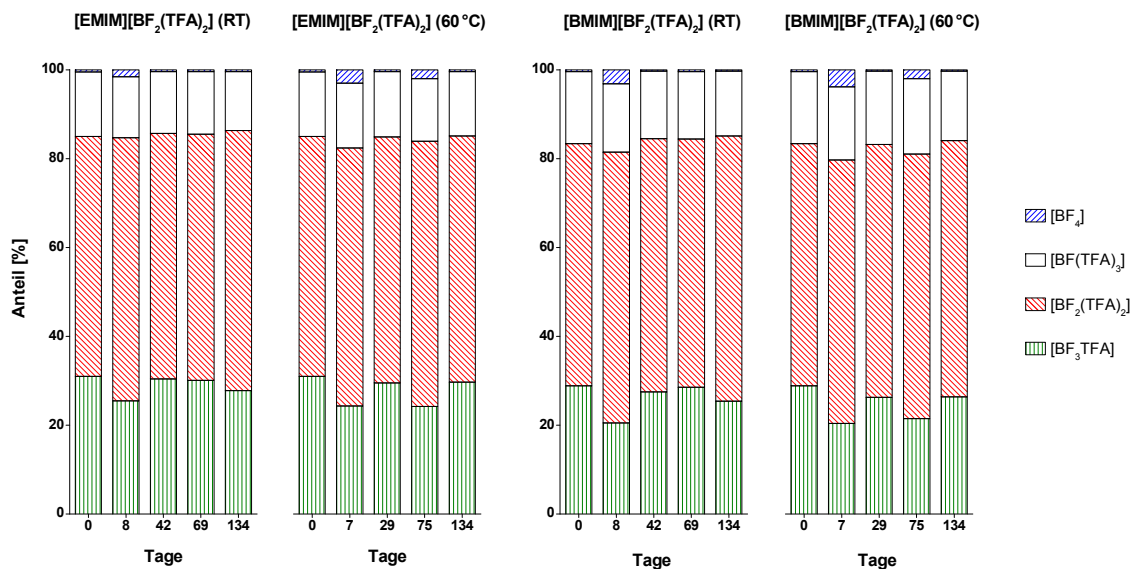


Abb. 5-13: Stabilität von [EMIM][BF₂(TFA)₂] und [BMIM][BF₂(TFA)₂].

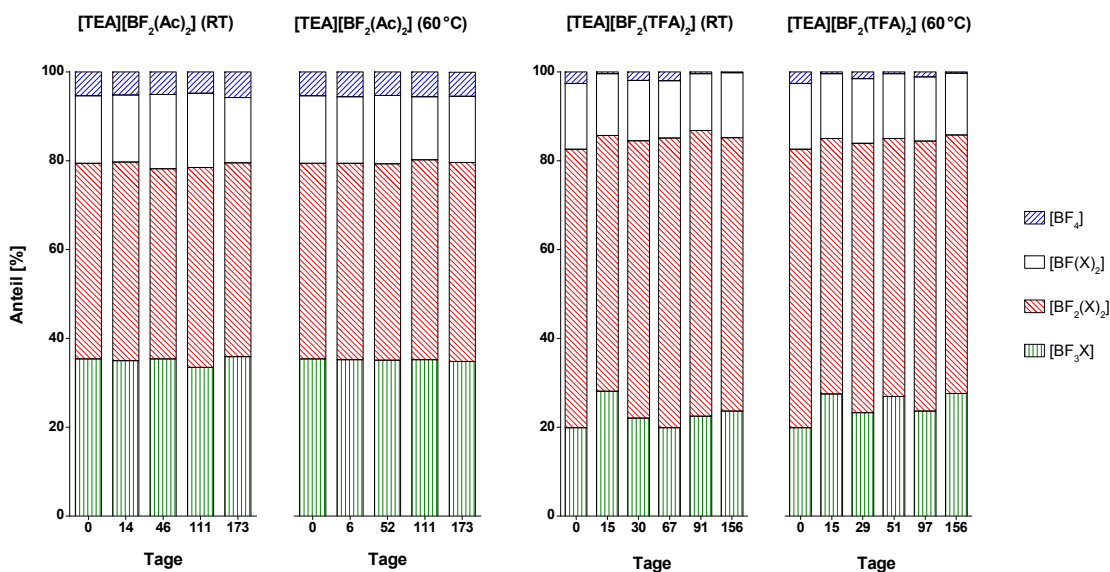


Abb. 5-14: Stabilität von [TEA][BF₂(Ac)₂] und [TEA][BF₂(TFA)₂].

Bewertung und Diskussion der Ergebnisse

Bis auf zwei Ausnahmen blieben alle Proben äußerlich unverändert: Nur die bei 60 °C aufbewahrten Proben von [EMIM][BF₂Ma] und [BMIM][BF₂Ma] verfärbten sich innerhalb der ersten paar Tage intensiv rotbraun, danach blieb die Färbung so erhalten. Es ist davon auszugehen, dass hier der gleiche Prozess, der nach der Synthese beim Trocknen

der ILs bei erhöhter Temperatur bereits zu einer Gelbfärbung dieser ILs geführt hat, weiter voranschreitet. Die Instabilität dieser Salze zeigte sich auch in den NMR-Spektren, in denen nach einiger Zeit neue Fremdsignale auftraten, die nicht zugeordnet werden konnten. Die (festen) Salze $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$ und $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$ blieben dagegen farblos, hier scheint also die spezielle Kombination von $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Anion und Imidazolium-Kation für die Verfärbung maßgeblich zu sein.

Generell unterscheidet sich das Verhalten der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ - und $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Salze von dem der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ - und $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze.

Bei den gemischten Fluoroboraten mit den einzähnigen Liganden Ac und TFA bleibt die relative Zusammensetzung der Proben konstant, sowohl bei RT wie auch bei 60 °C.ⁱ Die Salze liegen also nach der Synthese bereits in einem stabilen, spezifischen Produktgleichgewicht vor, was aufgrund der langen Reaktionsdauer bei erhöhter Temperatur auch plausibel ist.

Für die Semichelato-Borat-Salze (zweizähnige Liganden Ox und Ma) lässt sich dagegen feststellen, dass die bei RT aufbewahrten Proben sich nur geringfügig veränderten, während bei den bei 60 °C gelagerten Proben rasch eine Änderung der Produktzusammensetzung auftrat.

Bemerkenswert ist hier der Unterschied zwischen dem Verhalten der Lithiumsalze und dem der Salze mit den organischen Kationen $[\text{EMIM}]^+$, $[\text{BMIM}]^+$, und $[\text{TEA}]^+$. Bei den Li-Salzen ist eine leichte Zunahme des $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ - bzw. $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Anteils erkennbar. Bei allen anderen Salzen tritt dagegen der umgekehrte Trend auf, der Anteil des Semichelato-Borats nimmt zu Gunsten von Tetrafluoroborat und des entsprechenden Chelatoborats ab.

Das Ausmaß der Änderung der Zusammensetzung ist bei den org. $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salzen in allen drei Fällen vergleichbar und erfolgt bei dem $[\text{TEA}]$ -Kation am schnellsten. Der Umwandlungs-Prozess bei 60 °C läuft dabei offensichtlich in ein neues Gleichgewicht, da nach der anfänglich raschen Veränderung die neu eingestellte Produktverteilung dann wieder fast konstant bleibt. Bei den org. $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Salzen ergab sich dagegen ein Unterschied zwischen $[\text{TEA}]^+$ und $[\text{EMIM}]^+$ bzw. $[\text{BMIM}]^+$ als Kation. Während die ILs mit den Imidazolium-Kationen sich rasch verfärben und trotz anfänglich scheinbar höherer Stabilität sich schließlich auch zersetzen, ist mit $[\text{TEA}]^+$ nur eine rasche und deutliche Veränderung der Produktverteilung zu beobachten. Möglicherweise spielt hier auch die Tatsache, dass das $[\text{TEA}]$ -Salz bei 60 °C noch als Feststoff vorliegt, eine Rolle.

ⁱ Die Ursache für die Schwankungen bei den $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salzen ist in nachträglich nicht mehr nachvollziehbaren Problemen bei den NMR-Messungen zu suchen, da hiervon alle Proben, die an den betreffenden Tagen gemessen wurden, gleichermaßen betroffen waren.

5.4 Hydrolyseverhalten

5.4.1 Leitfähigkeitsmessungen

Bei der Hydrolyse der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salze erfolgte nach ca. 20 – 22 Stunden kein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit mehr. Der Anstieg der Leitfähigkeit der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Lösungen war dagegen deutlich geringer und auch nach zehn Tagen noch lange nicht abgeschlossen. Diese Messungen wurden aus Zeitgründen abgebrochen; das Ende der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse war bei 25 °C nicht in akzeptabler Zeit erreichbar. Bei den $[\text{BF}_2\text{TFA}_2]$ -Salzen erfolgte hingegen schnell ein starker Anstieg der Leitfähigkeit; schon nach ca. zwei bis drei Stunden war das Maximum erreicht. Bei den $[\text{BF}_2\text{Ac}_2]$ -Salzen nahm die Leitfähigkeit anfangs ähnlich schnell zu, bereits nach etwa einer halben Stunde war jedoch ein konstanter Wert erreicht, der sich dann auch über mehrere Tage hin nicht mehr änderte.

5.4.1.1 Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze

Die Messungen der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salze zeigen, dass alle ILs den nahezu gleichen Reaktionsverlauf zeigen, unabhängig vom Kation.

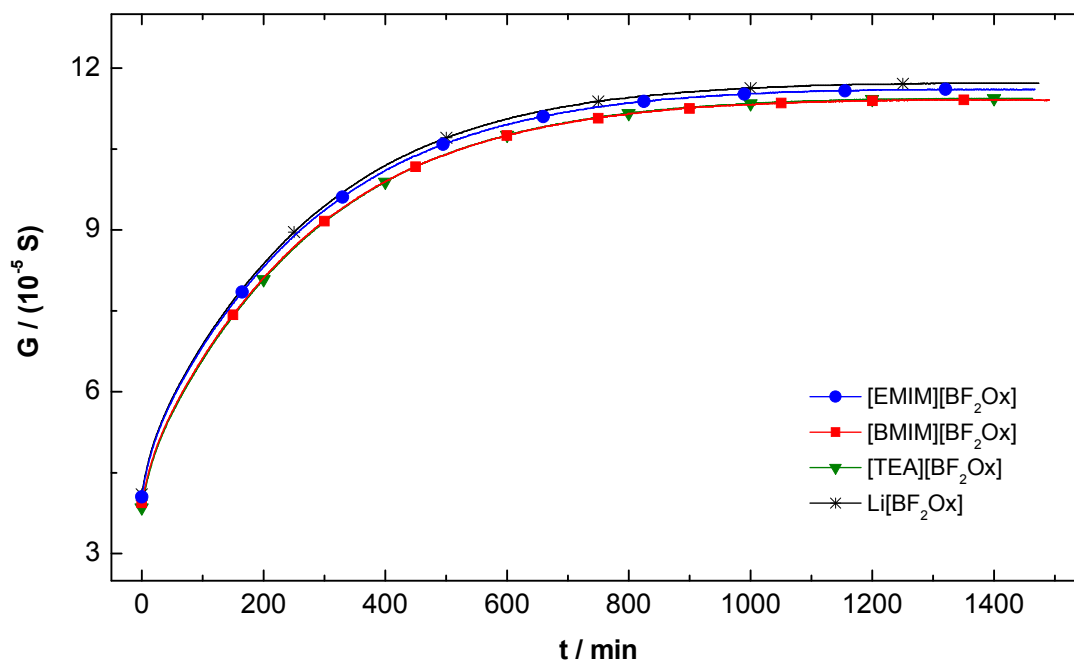


Abb. 5-15: Leitfähigkeitsmessung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolysen.

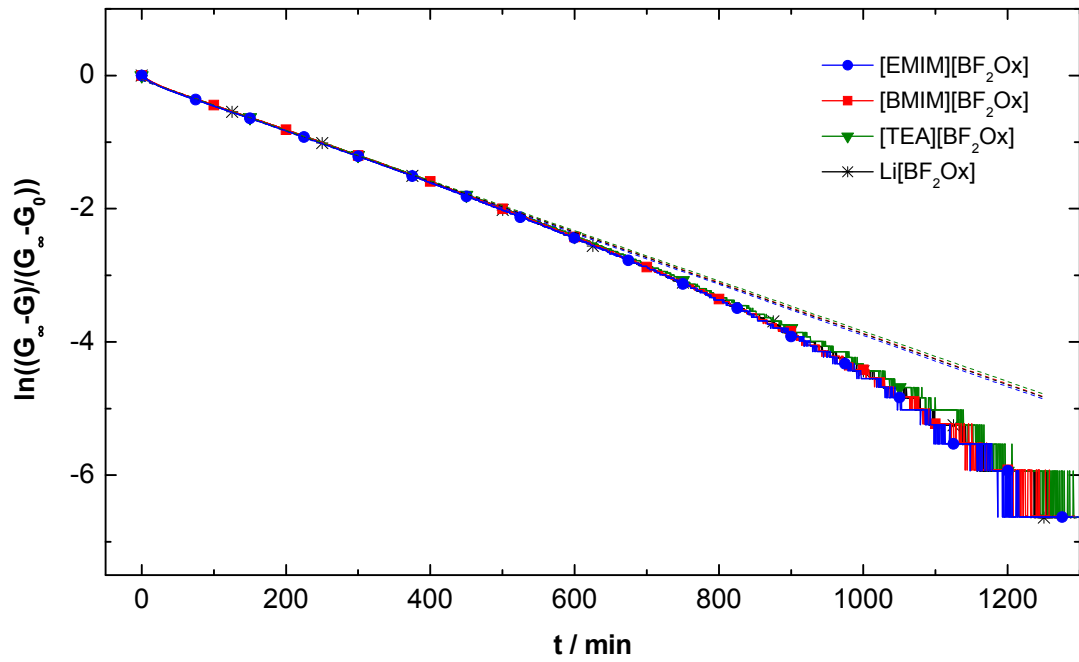


Abb. 5-16: Auswertung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung.

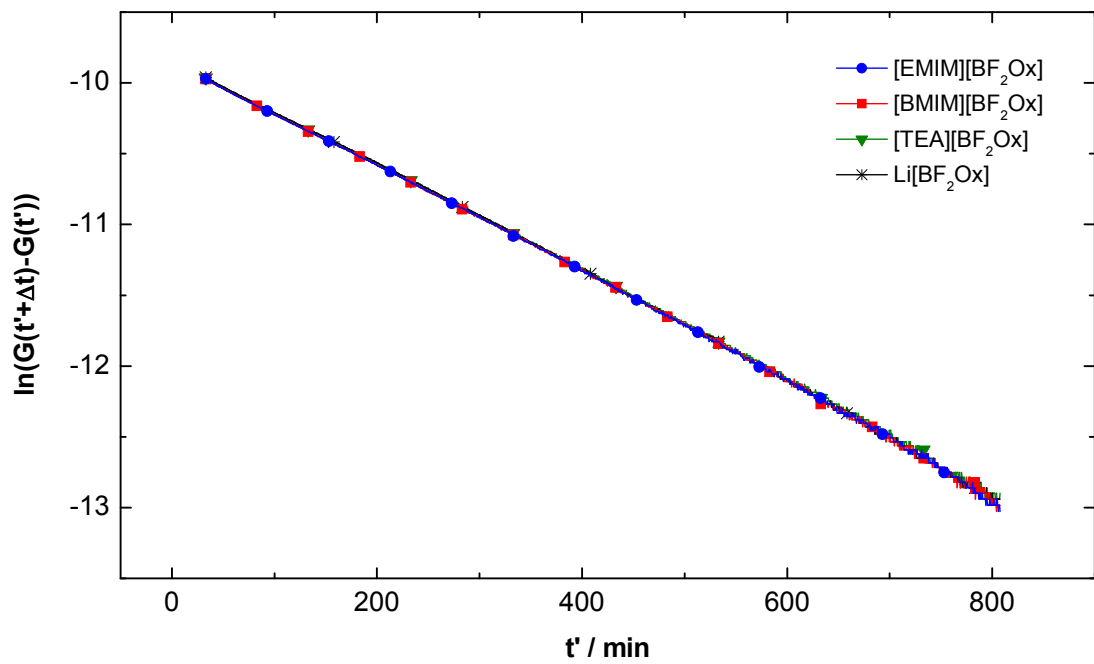


Abb. 5-17: Auswertung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren.

Die Daten wurden sowohl nach pseudo-erster Ordnung wie nach dem Guggenheim-Verfahren ausgewertet, die Ergebnisse stimmen überein.

Salz	$k_{PEO} / (10^{-5} \text{ min}^{-1})$	R^2_{PEO}	$k_{GGV} / (10^{-5} \text{ min}^{-1})$	R^2_{GGV}
[EMIM][BF ₂ Ox]	$383,2 \pm 0,2$	0,99974	$384,3 \pm 0,3$	0,99902
[BMIM][BF ₂ Ox]	$380,8 \pm 0,2$	0,99984	$384,4 \pm 0,3$	0,99905
[TEA][BF ₂ Ox]	$377,2 \pm 0,2$	0,99983	$381,8 \pm 0,3$	0,99918
Li[BF ₂ Ox]	$381,1 \pm 0,2$	0,99976	$386,6 \pm 0,3$	0,99925

Tab. 5-8: Übersicht über die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der [BF₂Ox]-Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits, R^2 . k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-16), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-17).

Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten der [BF₂Ox]-Hydrolyse ist damit für die Auswertung nach pseudo-erster Ordnung $k_{PEO} = (3,806 \pm 0,025) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, für die Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren $k_{GGV} = (3,843 \pm 0,020) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Der Mittelwert über alle Messungen ergibt für die Geschwindigkeitskonstante $k_{[BF_2Ox]^-} = (3,824 \pm 0,029) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

5.4.1.2 Difluoro-mono(malonato)borat-Salze

Die Hydrolyse der [BF₂Ma]-Salze verlief deutlich langsamer als die der [BF₂Ox]-Salze; bei 25 °C war die Reaktion auch nach zwei Wochen noch nicht beendet. In Abb. 5-18 sind die Daten für ungefähr die erste Woche aufgetragen.

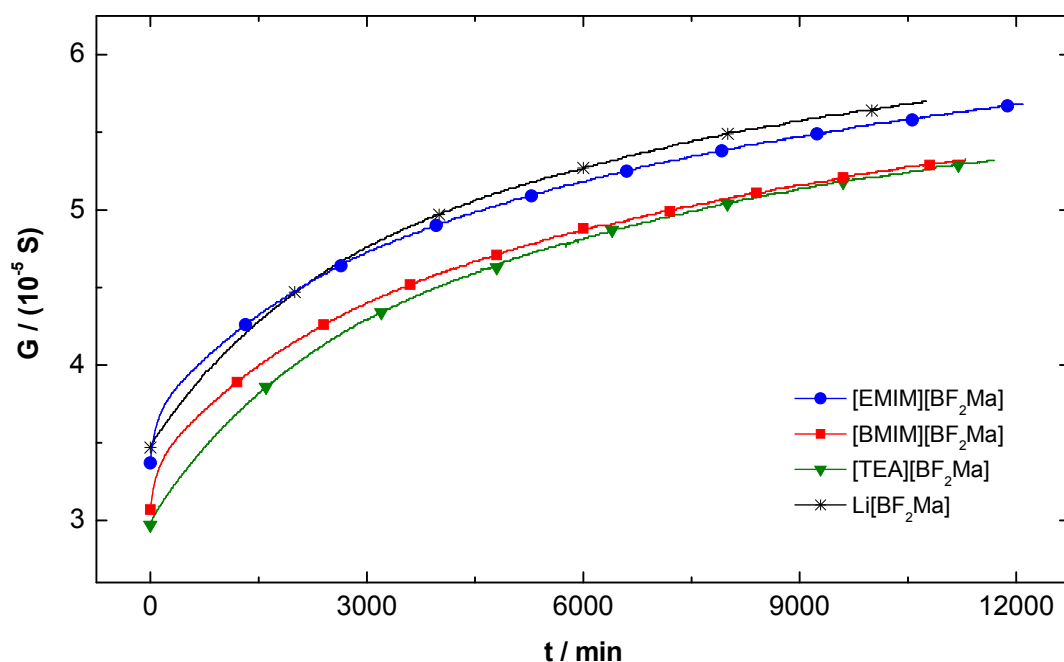


Abb. 5-18: Leitfähigkeitsmessung der [BF₂Ma]-Hydrolysen.

Man erkennt, dass die Leitfähigkeit der Lösungen von [EMIM][BF₂Ma] und [BMIM][BF₂Ma] anfangs (für etwa 12 h) einen deutlich schnelleren Anstieg zeigte als die von [TEA][BF₂Ma] und Li[BF₂Ma], danach dann jedoch einen langsameren als diese. Der Unterschied spiegelt sich auch bei den Graphen zur Auswertung pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-19) bzw. nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-20) wider.

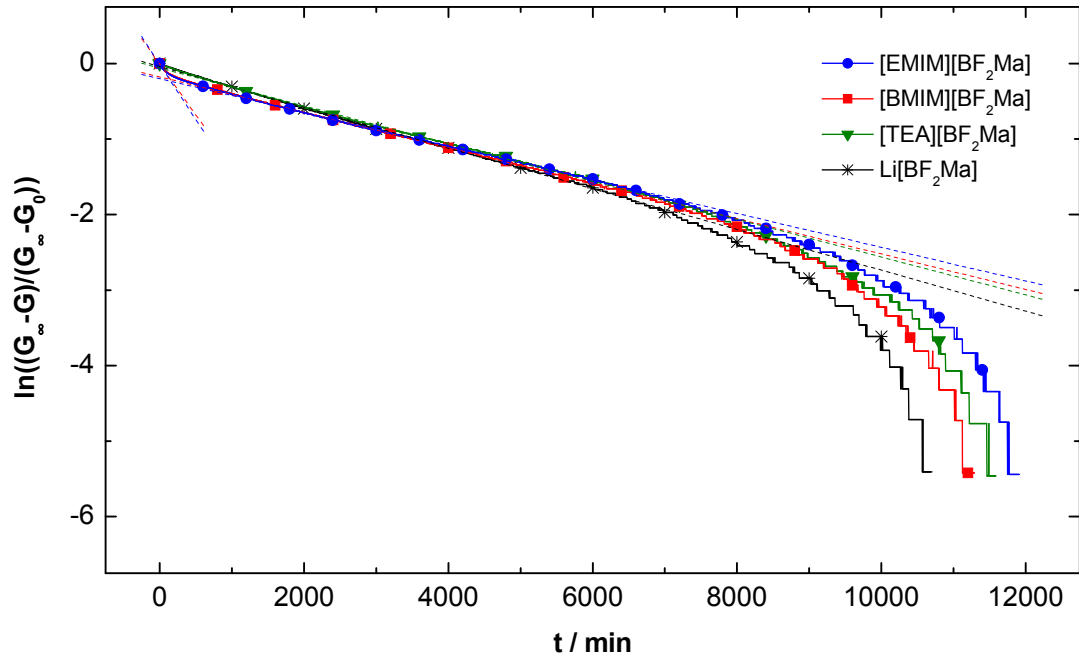


Abb. 5-19: Auswertung der [BF₂Ma]-Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung.

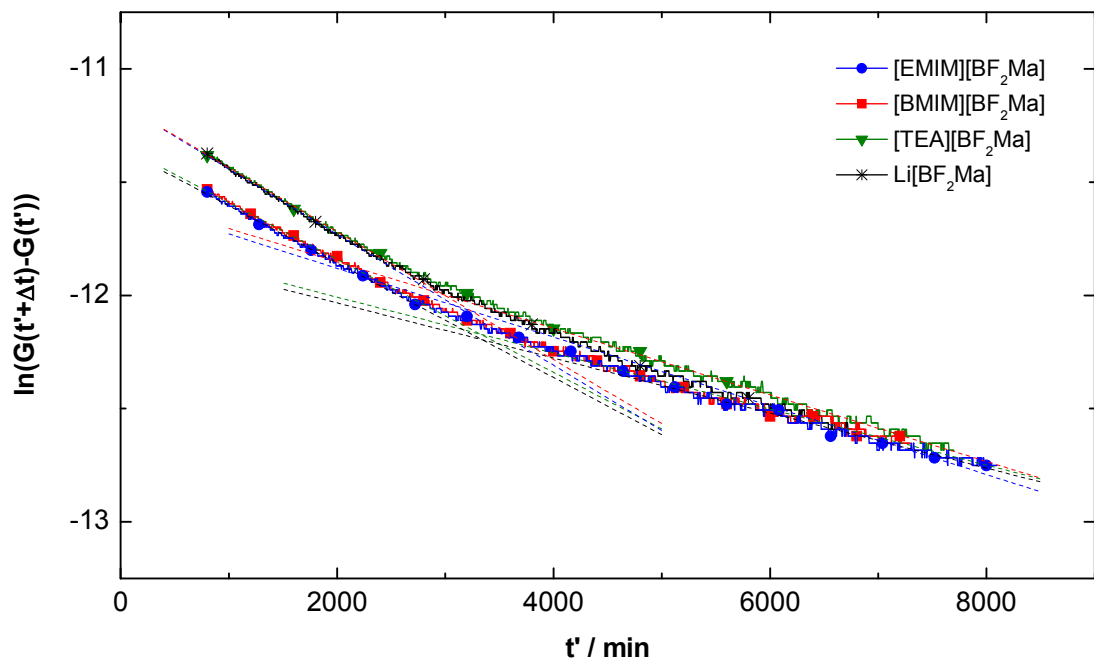


Abb. 5-20: Auswertung der [BF₂Ma]-Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren.

Die Ursache für diesen Unterschied konnte nicht geklärt werden. Eventuell spielt hier auch die schon bei den Stabilitäts-Untersuchungen (5.2.2 und 5.3.2) festgestellte geringere Stabilität von [EMIM][BF₂Ma] und [BMIM][BF₂Ma] eine Rolle. Das starke „Abbiegen“ der Graphen nach unten in Abb. 5-19 ist prinzipiell (neben Abweichungen vom Reaktionsverhalten nach erster Ordnung) darauf zurückzuführen, dass kein Endwert für die Leitfähigkeit erreicht wurde. Daher ist hier nur die Anfangssteigung im geraden linken Bereich des Graphen auswertbar.

Salz	$k_{PEO} / (10^{-5} \text{ min}^{-1})$	R^2_{PEO}	$k_{GGV} / (10^{-5} \text{ min}^{-1})$	R^2_{GGV}
[EMIM][BF ₂ Ma]	(146,3 ± 6,6) 22,33 ± 0,02	0,97401 0,99896	25,27 ± 0,09	0,99544
			12,16 ± 0,06	0,97964
			(16,00 ± 0,06) ^a	0,97843 ^a
[BMIM][BF ₂ Ma]	(134,7 ± 4,9) 23,47 ± 0,02	(0,98338) 0,99947	24,99 ± 0,08	0,99547
			12,36 ± 0,07	0,97427
			(16,71 ± 0,07) ^a	0,97548 ^a
[TEA][BF ₂ Ma]	25,03 ± 0,03	0,99824	28,28 ± 0,08	0,99706
			14,70 ± 0,05	0,98985
			(18,05 ± 0,06) ^a	0,98116 ^a
Li[BF ₂ Ma]	26,98 ± 0,02	0,99915	28,87 ± 0,07	0,99771
			15,17 ± 0,07	0,98399
			(19,83 ± 0,07) ^a	0,98153 ^a

Tab. 5-9: Zusammenfassung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der [BF₂Ma]-Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits. k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-19), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-20). ^a: Ergebnis für k_{GGV} , wenn über den kompletten Graphen linear gefittet wird (in der Abb. nicht gezeigt).

Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten der [BF₂Ma]-Hydrolyse ist für die Auswertung nach pseudo-erster Ordnung $k_{PEO} = (0,245 \pm 0,020) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Bei der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren erkennt man, dass die Auftragung gekrümmt bzw. geknickt ist, für den Anfangs- und Endbereich kann jeweils eine andere Gerade angefüttet werden. Im ersten Abschnitt erhält man $k'_{GGV} = (0,269 \pm 0,020) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, für den zweiten $k''_{GGV} = (0,136 \pm 0,016) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Wird dagegen über den kompletten gekrümmten Graphen linear gefittet, so erhält man die in Tab. 5-9 in Klammern stehenden Werte für eine gemittelte Geschwindigkeitskonstante, sie beträgt für alle Salze gemittelt $k_{GGV} = (0,176 \pm 0,022) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Offensichtlich ist es so, dass der Leitfähigkeitsanstieg nicht den Annahmen entsprechend rein nach pseudo-erster Ordnung abläuft, so dass die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten lediglich Näherungswerte darstellen. Das Verfahren nach pseudo-erster Ordnung ist dabei weniger als das Guggenheim-Verfahren zur Auswertung geeignet, da offensichtlich noch kein Endpunkt erreicht wird. Das erhaltene Ergebnis aus der Auswertung der Anfangs-Geradensteigung stimmt dennoch gut mit dem Ergebnis des ersten Abschnitts des Guggenheim-Verfahrens überein, der Mittelwert aus allen Messungen ist $k_{[\text{BF}_2\text{Ma}]^-} = (0,257 \pm 0,023) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

5.4.1.3 Difluoro-bis(acetato)borat-Salze

Die $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -ILs zeigten in der ersten halben Stunde nach Zugabe zum Wasser einen merklichen Anstieg der Leitfähigkeit, danach blieb die Leitfähigkeit der Lösung bemerkenswert konstant – auch über mehrere Tage hinweg änderte sie sich nicht mehr.

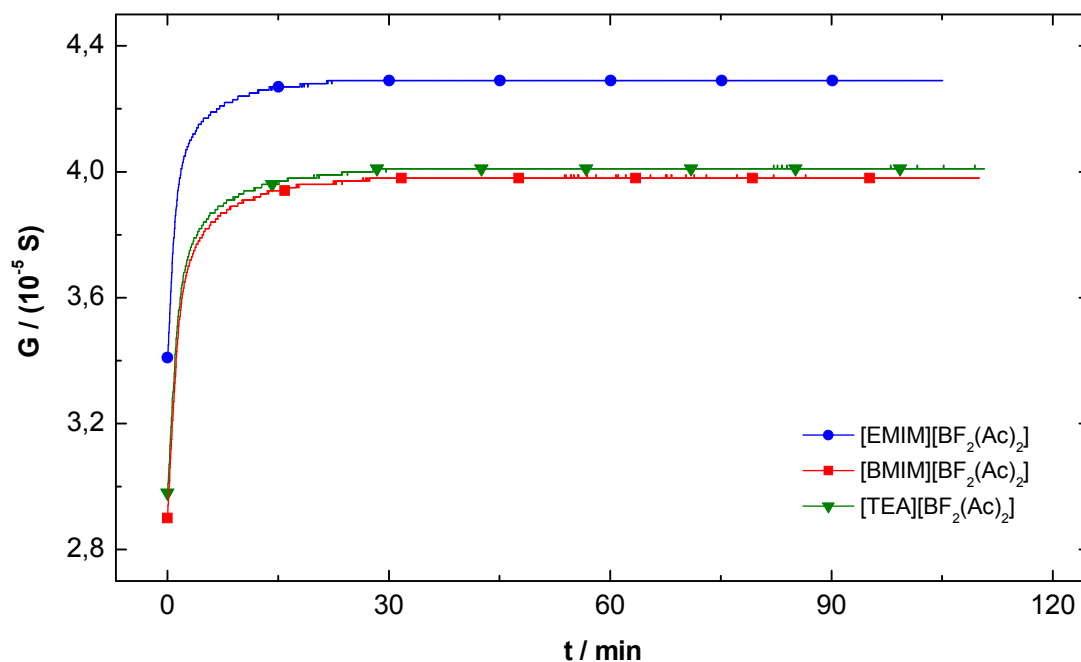


Abb. 5-21: Leitfähigkeitsmessung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolysen.

Die Auftragungen Abb. 5-22 und Abb. 5-23 zur Auswertung der Hydrolyse-Kinetiken zeigen jeweils zwei ungefähr lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen, d. h. auch unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k . In den ersten zwei bis drei Minuten ist k ungefähr vier bis sechs Mal so groß wie im anschließend folgenden Zeitraum.

Vermutlich ist die Ursache dafür das wahrscheinlich unterschiedlich schnelle Hydrolyse-Verhalten der verschiedenen anionischen Spezies im Produkt (z. B. $[\text{BF}_3\text{Ac}]^-$,

$[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$, $[\text{BF}(\text{Ac})_3]^-$). Da die verschiedenen ILs nicht die exakt gleiche Zusammensetzung haben, könnte dies auch zu den Unterschieden für k führen.

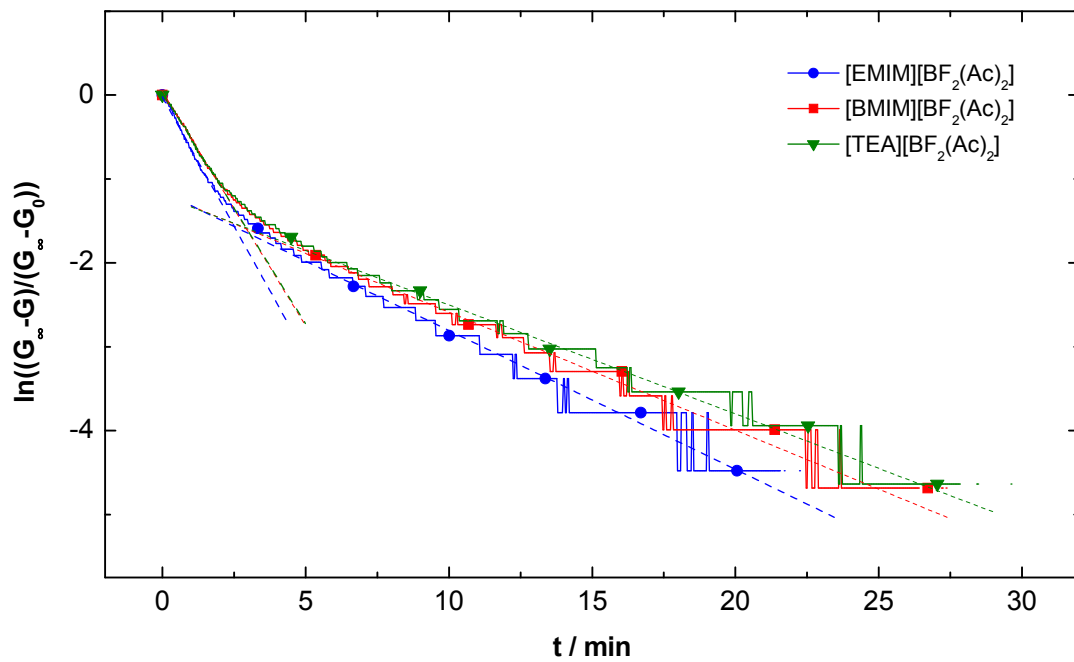


Abb. 5-22: Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung.

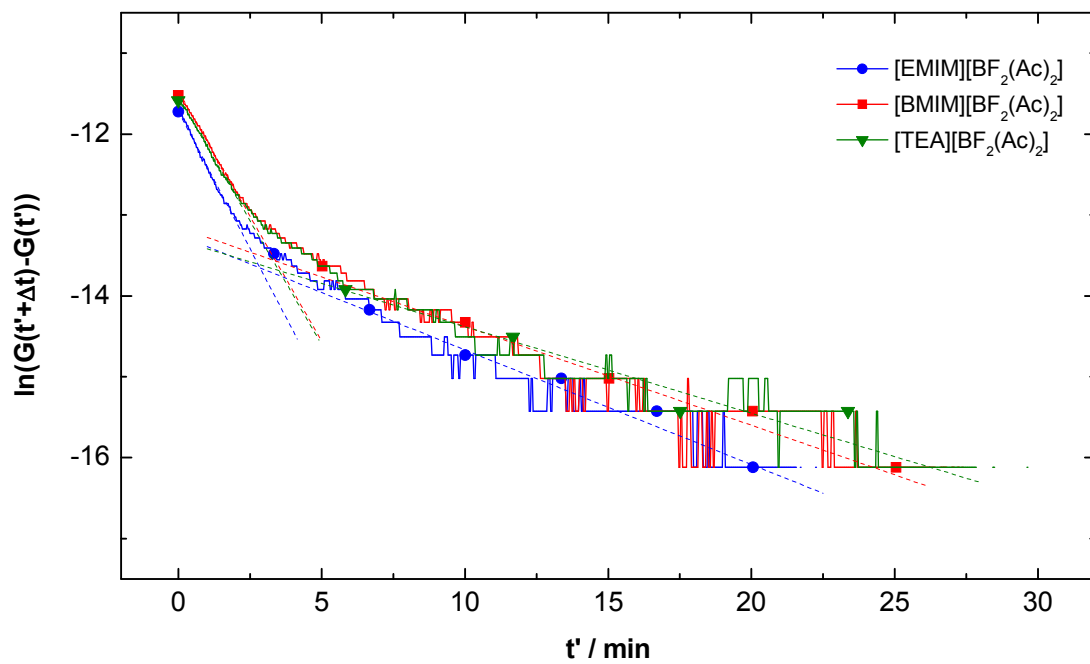


Abb. 5-23: Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren.

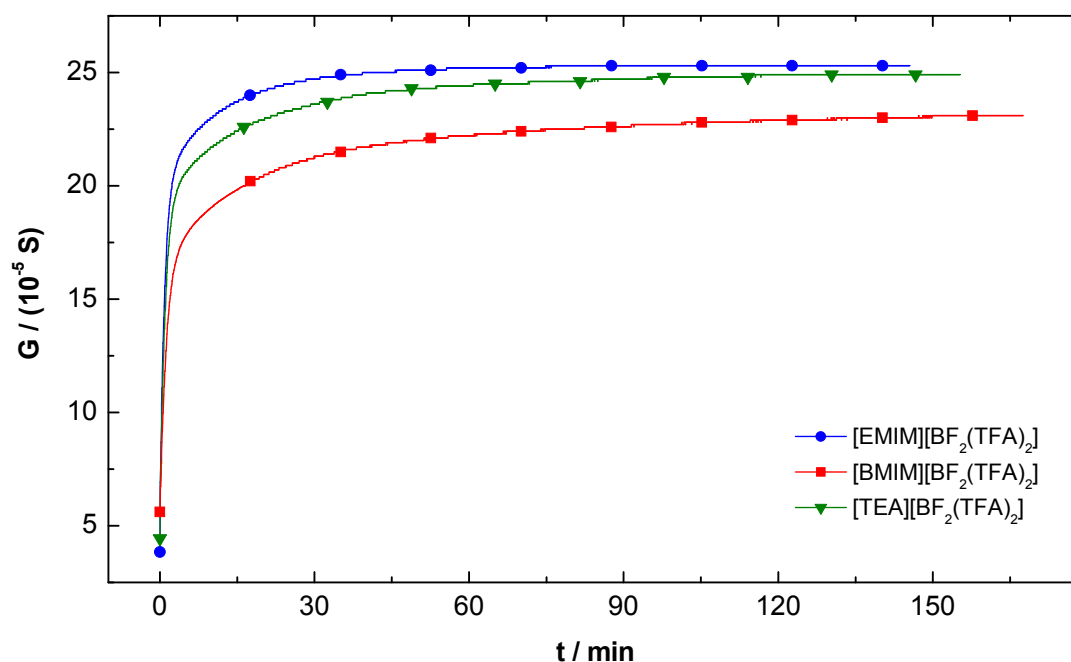
Salz	$k_{PEO} / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2_{PEO}	$k_{GGV} / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2_{GGV}
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	615,4 ± 8,9	0,98982	679,0 ± 6,7	0,99382
	165,4 ± 1,1	0,97633	141,8 ± 1,6	0,93900
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	558,4 ± 4,4	0,99692	616,9 ± 5,5	0,99619
	140,6 ± 0,7	0,97999	122,3 ± 1,6	0,90464
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	551,9 ± 5,4	0,99532	612,5 ± 6,4	0,99462
	129,9 ± 0,7	0,97738	107,0 ± 1,4	0,89679

Tab. 5-10: Zusammenfassung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der [BF₂(Ac)₂]-Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits. k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-22), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-23). Die Tabelle gibt für jede IL die Werte für den ersten Abschnitt oben, die für den zweiten unten an.

Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten der [BF₂(Ac)₂]-Hydrolyse ist damit im ersten Abschnitt für die Auswertung nach pseudo-erster Ordnung $k'_{PEO} = (0,575 \pm 0,035) \text{ min}^{-1}$, für die Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren $k'_{GGV} = (0,636 \pm 0,037) \text{ min}^{-1}$. Der Mittelwert über alle Messungen ergibt im ersten Abschnitt $k'_{[BF_2(Ac)_2]^-} = (0,606 \pm 0,046) \text{ min}^{-1}$. Für den zweiten Abschnitt sind die einzelnen Mittelwerte $k''_{PEO} = (0,145 \pm 0,018) \text{ min}^{-1}$ und $k''_{GGV} = (0,124 \pm 0,017) \text{ min}^{-1}$, der Gesamt-Mittelwert daraus ist $k''_{[BF_2(Ac)_2]^-} = (0,135 \pm 0,020) \text{ min}^{-1}$.

5.4.1.4 Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Salzen wurden die [BF₂(TFA)₂]-ILs in ca. 1 ml Acetonitril gelöst in die Messzelle gespritzt, da eine direkte Zugabe wie bei den anderen Salzen aufgrund der Unmischbarkeit mit Wasser nicht möglich war. Anfangs bildeten sich hierbei feine IL-Tröpfchen, die erst nach einigen Minuten allmählich verschwunden waren. [BMIM][BF₂(TFA)₂] erwies sich als merklich langsamer löslich als die anderen beiden untersuchten ILs.

Abb. 5-24: Leitfähigkeitsmessung der [BF₂(TFA)₂]-Hydrolysen.

Die drei ILs zeigen, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, deutlich unterschiedliches Verhalten bei der Hydrolyse bzw. Leitfähigkeitsmessung. Da sie sich erst mit fortschreitender Hydrolyse allmählich im Wasser „lösen“, ist die Auswertung der Hydrolyse-Kinetiken mit den beschriebenen Methoden nicht mehr möglich.

Die Messungen lassen sich folgendermaßen interpretieren: Der „Knick“ nach den ersten Minuten in den Auftragungen in Abb. 5-25 und Abb. 5-26 zeigt an, ab wann die ILs in Wasser komplett „gelöst“ sind. Bis dahin nimmt die Leitfähigkeit überproportional schnell zu, da zusätzlich zur stattfindenden Hydrolyse der bereits gelösten IL noch weiter neue IL in Lösung geht und dann ebenfalls hydrolysiert wird. Danach wird dann nur noch der weitere Hydrolyse-Verlauf beobachtet. Der Zeitpunkt des Abknickens stimmt ungefähr mit dem Zeitpunkt überein, ab dem keine IL-Tröpfchen mehr im Wasser erkennbar waren, ebenso wie die Reihung [BMIM] > [TEA] > [EMIM].

Gleichzeitig kann angenommen werden, dass auch im noch nicht gelösten IL-Anteil Hydrolysereaktionen stattfindenⁱ, allerdings mit anderer Geschwindigkeit als in verdünnter wässriger Lösung. Dies könnte erklären, warum die beobachteten Hydrolyse-Kinetiken und damit auch die Geschwindigkeitskonstanten k_{PEO} bzw. k_{GGV} nach dem „Knick“ unterschiedlich sind.

ⁱ Gängige hydrophobe ILs nehmen bis zu einem gewissen Sättigungsgrad ebenfalls Wasser auf. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass auch im vorliegenden Fall die IL-Phase wasserhaltig ist und daher Hydrolysereaktionen stattfinden können.

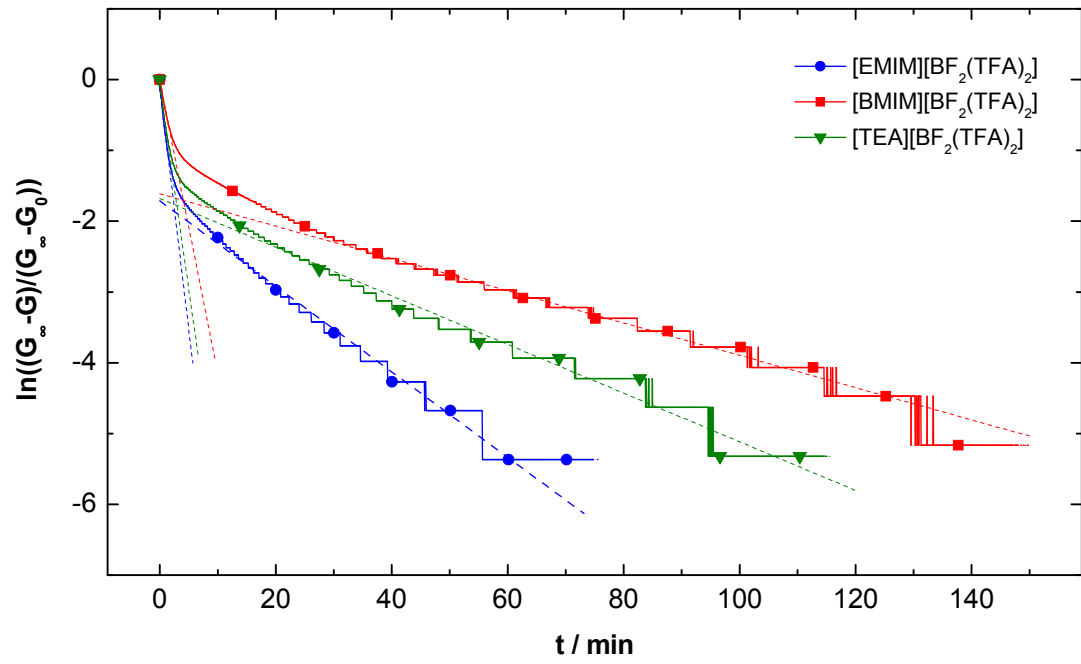


Abb. 5-25: Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung.

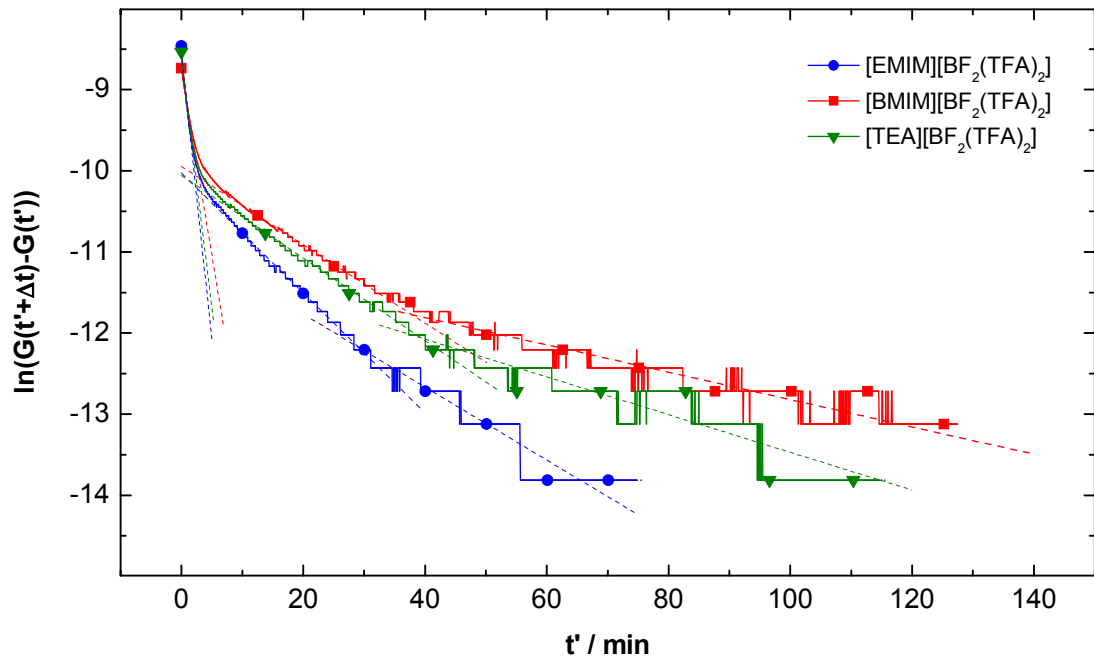


Abb. 5-26: Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren.

Salz	$k_{PEO} / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2_{PEO}	$k_{GGV} / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2_{GGV}
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	685,2 ± 12,7	0,99055	703,3 ± 12,6	0,99110
	60,42 ± 0,22	0,98516	73,88 ± 0,23	0,99483
			44,96 ± 0,60	0,88066
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	412,3 ± 4,9	0,99533	456,9 ± 5,0	0,99607
	22,82 ± 0,06	0,98762	48,26 ± 0,16	0,99436
			16,85 ± 0,12	0,91258
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	577,2 ± 9,3	0,99278	617,1 ± 9,3	0,99371
	34,38 ± 0,10	0,98224	50,94 ± 0,15	0,99379
			23,25 ± 0,46	0,72144

Tab. 5-11: Zusammenfassung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der [BF₂(TFA)₂]-Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits. k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-25), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-26). Weitere Erläuterungen siehe Text.

Der Mittelwert aus dem ersten schnellen Anstieg der Leitfähigkeit beträgt $k'_{[BF_2(TFA)_2]^-} = (0,575 \pm 0,119) \text{ min}^{-1}$, der gemeinsame Mittelwert für den langsameren zweiten (PEO) bzw. zweiten und dritten Teil (GGV) beträgt $k''_{[BF_2(TFA)_2]^-} = (0,042 \pm 0,019) \text{ min}^{-1}$. Aufgrund der Verfälschung durch die anfängliche Unmischbarkeit der ILs mit Wasser haben diese Werte aber keine so große Aussagekraft und sind hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

5.4.2 NMR-Messungen

¹¹B-NMR-Messungen erlauben die qualitative wie auch quantitative Untersuchung der Hydrolyse, weil damit alle dabei auftretenden Bor-haltigen Spezies registriert werden können. Ausgehend von der anfänglichen IL-Produktverteilung wird während der Hydrolyse eine Abnahme des Peaks der Ausgangs-Borate zu Gunsten verschiedener Produkte beobachtet. Für die Hydrolysekinetik der IL-Anionen ist es dabei unerheblich, welche Produkte entstehen, da lediglich der noch verbliebene Anteil an der gesamten, auf 100 % normierten Bor-Stoffmenge benötigt wird. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_{NMR} wurde daher in Gleichung (3.14) für das Konzentrationsverhältnis c_x/c_x^0 direkt der aus der Spektrenauswertung erhaltene relative Anteil der Anionen eingesetzt.

5.4.2.1 [EMIM][BF₂Ox]

Beginnend 30 min nach Wasser-Zugabe zum [EMIM][BF₂Ox] wurden in den ersten 18 Stunden automatisiert zunächst sechs ¹¹B-NMR-Messungen im Stundentakt und weitere sechs ¹¹B-NMR-Messungen im Zweistundentakt aufgenommen, und schließlich noch zwei weitere Messungen nach 22,5 h und 42,5 h Reaktionszeit. Die ¹⁹F-NMR-Spektren wurden dagegen in unregelmäßigeren Abständen einzeln gemessen, durch die resultierenden Unterschiede der Messparameter ist eine Darstellung wie Abb. 5-27 nicht möglich.

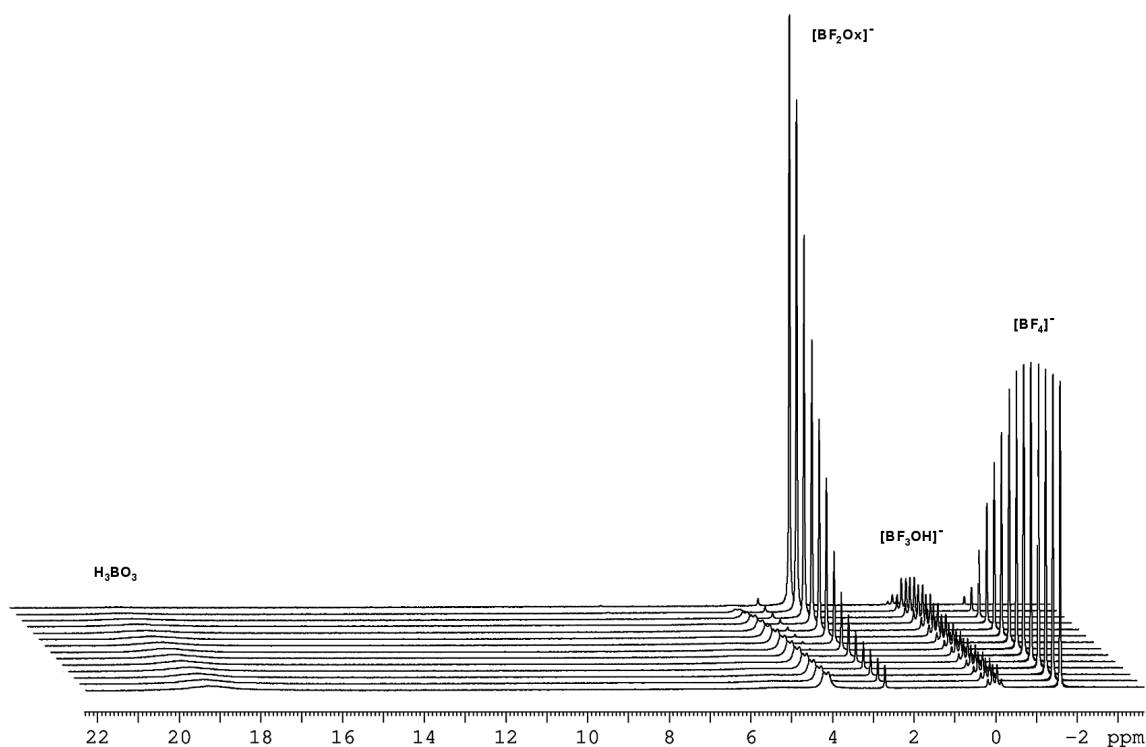
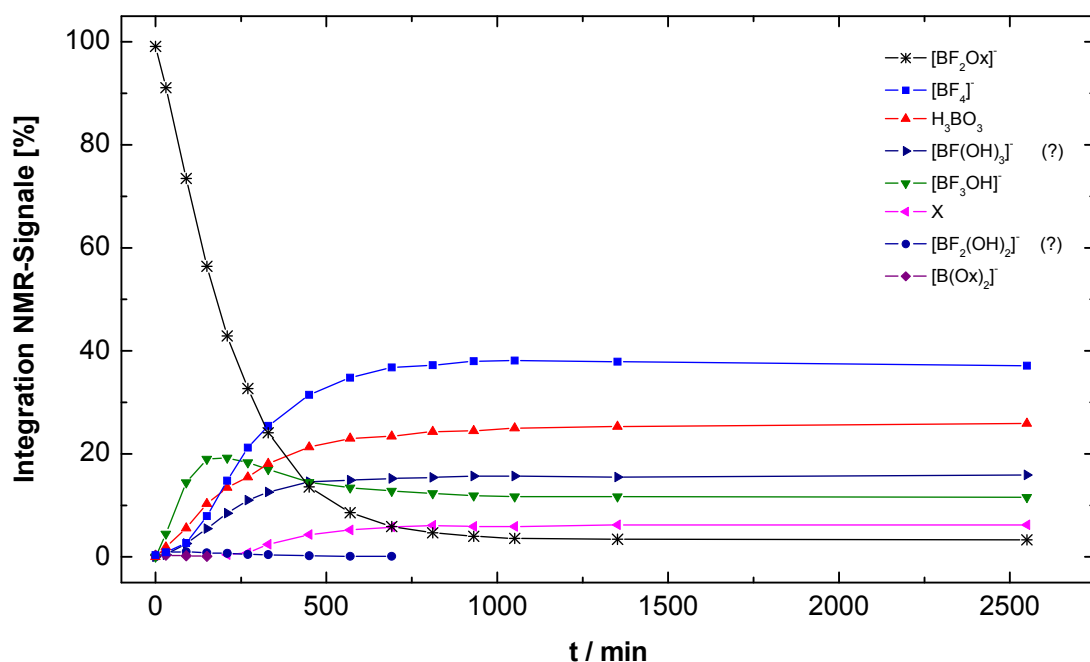
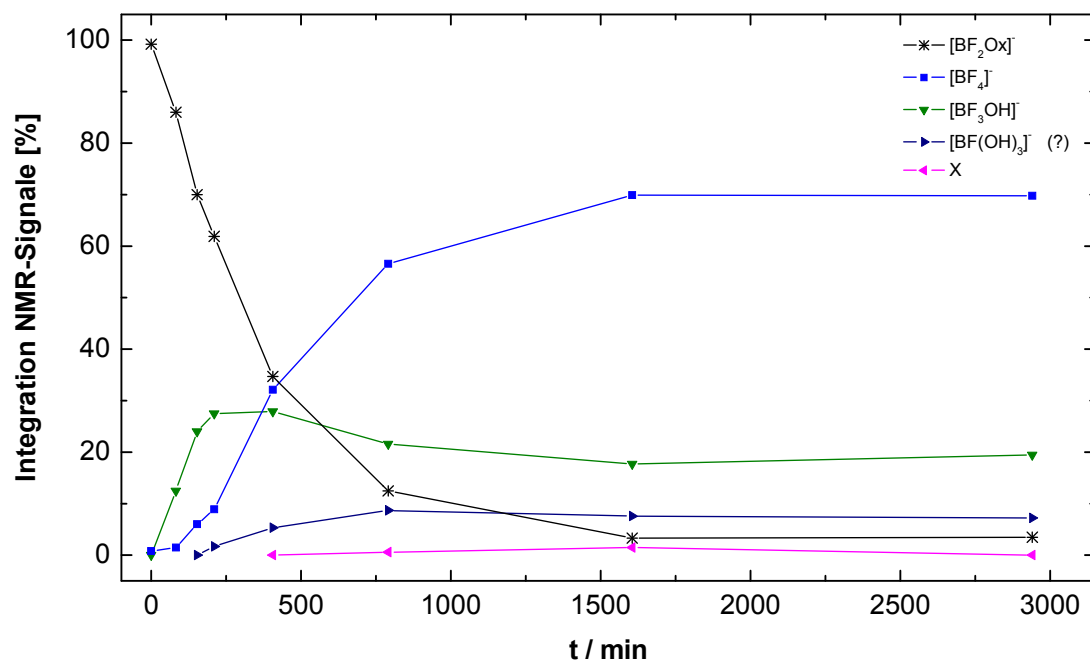


Abb. 5-27: Abfolge der ¹¹B-NMR-Spektren zur Verfolgung der [BF₂Ox]-Hydrolyse.
Die z-Achse ist nicht skaliert, das hinterste Spektrum ist der Beginn der Messreihe.

Die ¹¹B-NMR-Spektren sind in Abb. 5-27 aufgetragen, die Auswertung der Integrale dazu in Abb. 5-28 und die der ¹⁹F-NMR-Spektren in Abb. 5-29. Messdaten sowie Ausschnittsvergrößerung von Abb. 5-28 siehe Anhang 7.5.

Abb. 5-28: ^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ -Hydrolyse-Verlaufs. Erläuterung siehe Text.Abb. 5-29: ^{19}F -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ -Hydrolyse-Verlaufs. Erläuterung siehe Text.

Die NMR-Messungen (^{11}B und ^{19}F) bestätigen das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen, dass die Hydrolysereaktion nach knapp einem Tag abgeschlossen ist und sich ein Gleichgewicht aus verschiedenen Produktspezies bildet, siehe Kapitel 3.8.

Mit Beginn der $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ -Hydrolyse ist primär die rasche Bildung von $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ beobachtbar. Ebenso unmittelbar, aber etwas langsamer, setzt die Bildung von H_3BO_3 ein. Der $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ -Gehalt durchläuft nach etwa drei Stunden ein Maximum bei knapp 20 %, der $[\text{BF}_4]^-$ -Gehalt steigt auf über 70 %.

danach nimmt er bis zur endgültigen Gleichgewichtseinstellung wieder langsam auf etwas mehr als die Hälfte des Maximalwerts ab. Der $[\text{BF}_4]^-$ -Gehalt steigt dagegen mit einem deutlich sigmoidalen Verlauf an. Nach einer Induktionsperiode von etwa einer Stunde beschleunigt sich die Entstehung des $[\text{BF}_4]^-$ und der steilste Anstieg erfolgt nach etwa drei Stunden, parallel zum Maximum des $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ -Gehalts. Dies legt nahe, dass die Bildung des Tetrafluoroborats ausgehend vom $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ erfolgt, aber erst etwas verspätet einsetzt, wenn dessen Konzentration oder evtl. der pH-Wert oder der Fluorid-Gehalt in der Lösung ein für die Reaktion förderliches Niveau erreicht hat. Schließlich scheint sich dann bis zum Ende der Hydrolyse allmählich ein Steady-state-Gehalt an $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ auszubilden, während der $[\text{BF}_4]^-$ -Gehalt asymptotisch weiter zum Endwert von etwa 37 % hin zunimmt. Die Bildung des $[\text{BF}(\text{OH})_3]^-$ (Zuordnung nicht sicher, wenn auch aus den vorliegenden NMR-Daten naheliegend) erfolgt wie die des Tetrafluoroborats mit leicht sigmoidaler Ausprägung und einem Zuwachs-Maximum ebenfalls nach etwa drei Stunden.

Unmittelbar mit Beginn der Hydrolyse tritt ein neues schwaches Signal auf, das im Laufe der Zeit wieder schwächer wird. Nach etwa zehn Stunden ist es dann im Rauschen nicht mehr nachweisbar. Diesem Signal ließe sich $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$ (oder auch $[\text{BF}_2(\text{OH})(\text{OxOH})]^-$) zuordnen. Sofern diese Vermutung korrekt ist, wird hier die intermediär auftretende Spezies des ersten Hydrolyseschritts beobachtet, vgl. Abb. 3-2. Da die Weiterreaktion zu den übrigen Verbindungen dann offensichtlich aber viel schneller als dessen Bildung erfolgt, liegt es in der Lösung nur in sehr geringer Gleichgewichtskonzentration vor. Mit abnehmender $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ -Konzentration und damit abnehmender Bildung des $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$ bzw. $[\text{BF}_2(\text{OH})(\text{OxOH})]^-$ fällt es dann nach etwa zehn Stunden im Rauschen wieder unter die Nachweisgrenze. Dies koinzidiert etwa mit dem Beginn der Abweichung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ -Abnahme vom Verhalten pseudo-erster Ordnung (siehe Abb. 5-30) durch das allmähliche Erreichen des finalen Produkt-Gleichgewichts, was obige Hypothese stützt.

Die mit X bezeichnete Spezies könnte ein Oligoborat wie z. B. $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ bzw. eine partiell fluoridierte Form davon sein. Dafür spricht neben der Art des ^{11}B -NMR-Signals auch die relative „späte“ Bildung dieses Produkts, beginnend erst nach etwa drei Stunden. Eventuell ist erst dann die kritische Konzentration an H_3BO_3 in der Lösung erreicht, ab der eine Kondensation zu Oligoboraten auftritt.

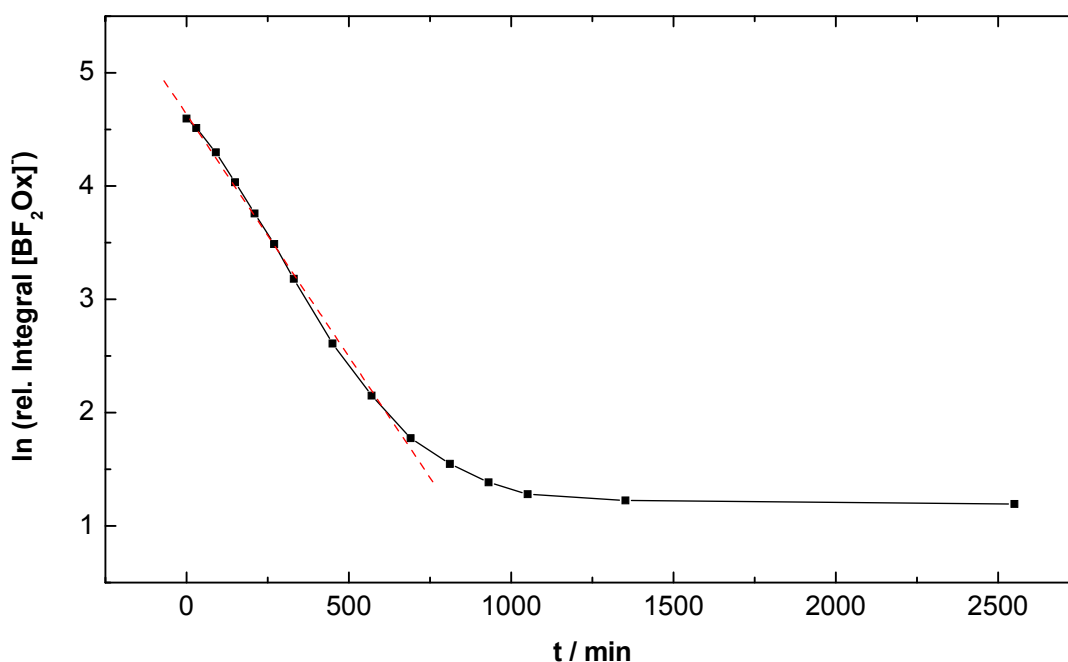


Abb. 5-30: Logarithmische Auftragung und linearer Fit zur Bestimmung von k_{NMR} für $[BF_2Ox]^-$.

In Abb. 5-30 ist der Verlauf des $[BF_2Ox]$ -Gehalts logarithmisch aufgetragen. Man erkennt zu Beginn für etwa zehn Stunden einen linearen Verlauf, dies bedeutet, dass die Hydrolyse hier als Reaktion pseudo-erster Ordnung beschreibbar ist. Die Abweichung danach kommt durch die allmähliche Einstellung auf das Produkt-Endgleichgewicht zustande. Nach Gl. (3.14) ist die Geschwindigkeitskonstante k_{NMR} der Hydrolyse aus der anfänglichen Steigung der Gerade bestimmbar, man erhält dafür $k_{NMR} = (427,5 \pm 8,6) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

5.4.2.2 [EMIM][BF₂Ma]

Die [BF₂Ma]-Hydrolyse wurde durch eine Reihe von ¹¹B-NMR-Messungen verfolgt, beginnend ca. 15 min nach Wasser-Zugabe zum [EMIM][BF₂Ma]. Die weiteren Spektren wurden zunächst täglich, später in zunehmend größeren zeitlichen Abständen gemessen. Für die ¹⁹F-NMR-Spektren wurde analog verfahren.

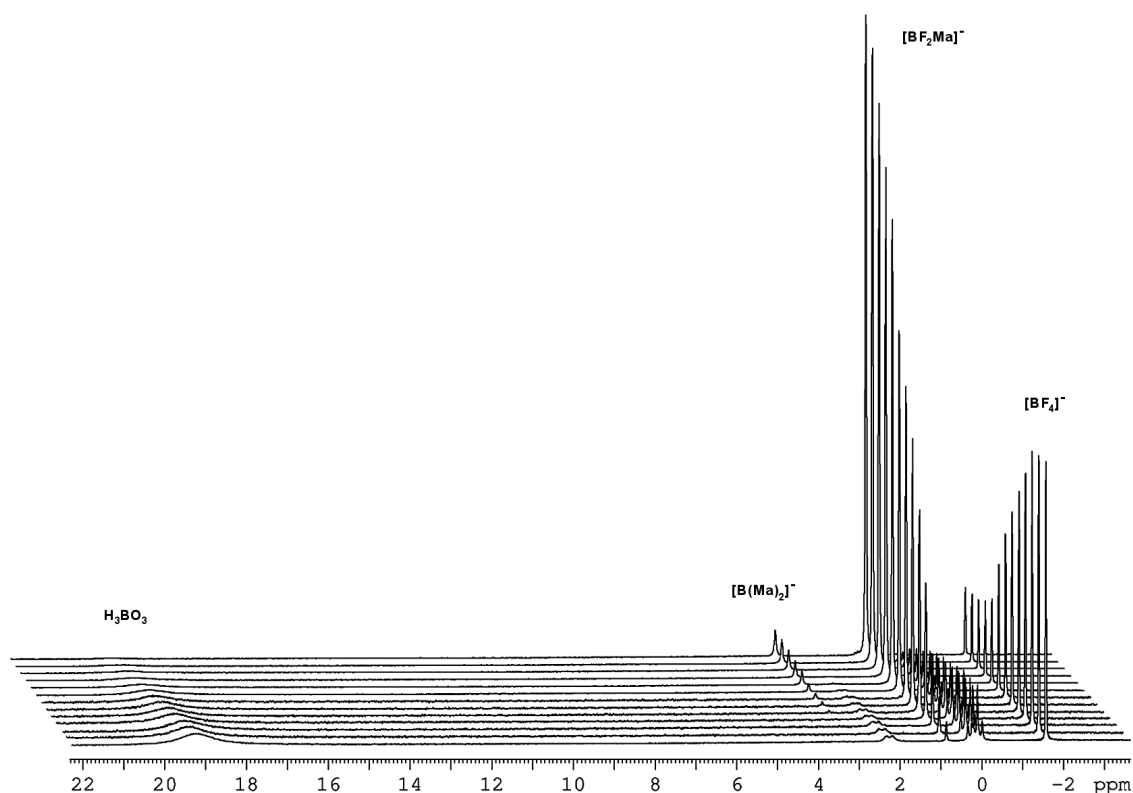
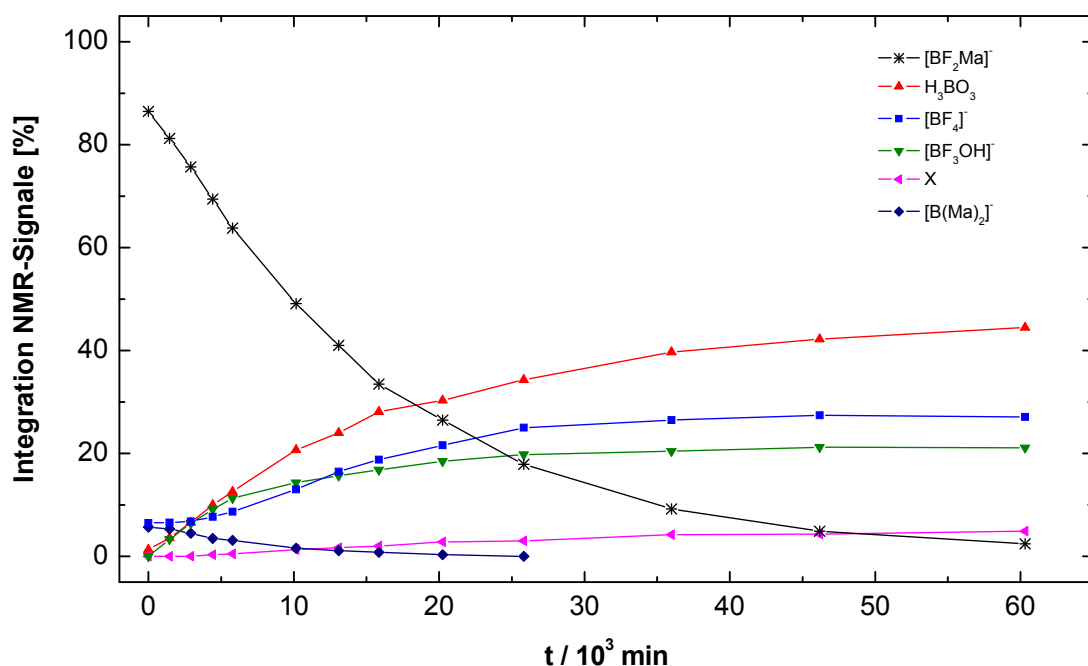
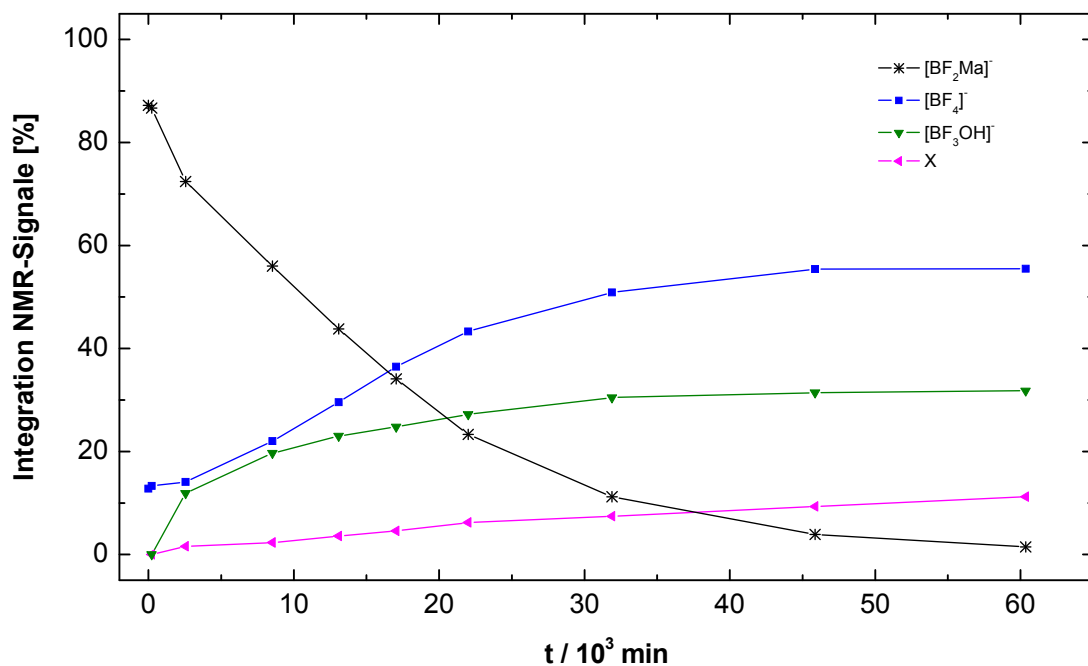


Abb. 5-31: Abfolge der ¹¹B-NMR-Spektren zur Verfolgung der [BF₂Ma]-Hydrolyse. Die z-Achse ist nicht skaliert, das hinterste Spektrum ist der Beginn der Messreihe.

Die ¹¹B-NMR-Spektren sind in Abb. 5-31 aufgetragen, die Auswertung der Integrale dazu in Abb. 5-32 und die der ¹⁹F-NMR-Spektren in Abb. 5-33. Messdaten sowie Ausschnittsvergrößerung von Abb. 5-32 siehe Anhang 7.5.

Abb. 5-32: ^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ -Hydrolyse-Verlaufs.Abb. 5-33: ^{19}F -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ -Hydrolyse-Verlaufs.

Die NMR-Messungen (^{11}B und ^{19}F) bestätigen und ergänzen das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen, dass die Hydrolysereaktion bei RT ziemlich langsam abläuft und weder nach zehn Tagen (Leitfähigkeitsmessungen) noch nach einem Monat (NMR-Messung) abgeschlossen ist. Es bildet sich wie beim $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ein Gleichgewicht aus verschiedenen Produktspezies, dabei treten jedoch insgesamt weniger verschiedene Produkte in Erscheinung.

Mit Beginn der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse war die Bildung von $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ und H_3BO_3 beobachtbar. Nach etwa 2 – 3 Tagen setzte auch die Bildung von $[\text{BF}_4]^-$ ein. Der $[\text{BF}_3\text{OH}]$ -Gehalt durchläuft hier im Gegensatz zur $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse kein Maximum, dazu verläuft dessen anfängliche Bildung im Vergleich zur Weiterreaktion bzw. Gleichgewichtseinstellung nicht mehr schnell genug.

Bemerkenswert ist das Fehlen des $[\text{BF}(\text{OH})_3]^-$ oder eines entsprechenden Produkts, wie es bei der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse auftritt. Möglicherweise sind die dafür nötigen Bedingungen wie z. B. der pH-Wert nicht erfüllt, so dass diese Spezies hier nicht auftritt.

Die mit X bezeichnete Spezies könnte wie bei der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse ein Oligoborat wie z. B. $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ bzw. eine partiell fluoridierte Form davon sein.

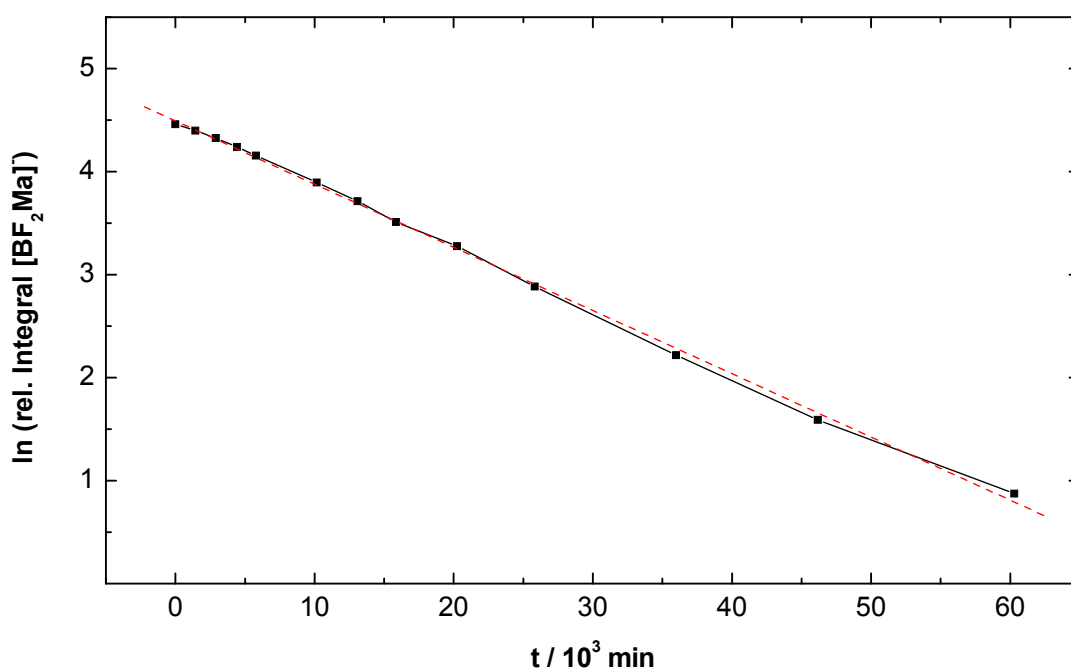


Abb. 5-34: Logarithmische Auftragung und linearer Fit zur Bestimmung von k_{NMR} für $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$.

In Abb. 5-34 ist der Verlauf des $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Gehalts logarithmisch aufgetragen. Über den ganzen Messzeitraum von knapp über einem Monat liegt ein linearer Verlauf vor, die Hydrolyse ist hier also als Reaktion pseudo-erster Ordnung beschreibbar. Nach Gl. (3.14) erhält man aus der Steigung der Geraden für die Hydrolysereaktion die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{NMR}} = (6,136 \pm 0,066) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

5.4.2.3 [EMIM][BF₂(Ac)₂]

Die [BF₂(Ac)₂]-Hydrolyse wurde durch eine Reihe anfangs direkt aufeinander folgender ¹¹B-NMR-Messungen innerhalb von drei Stunden verfolgt, beginnend 8 min nach Wasser-Zugabe zum [EMIM][BF₂(Ac)₂]. Die Messungen der ¹⁹F-NMR-Spektren war dagegen nur in größeren zeitlichen Abständen möglich.

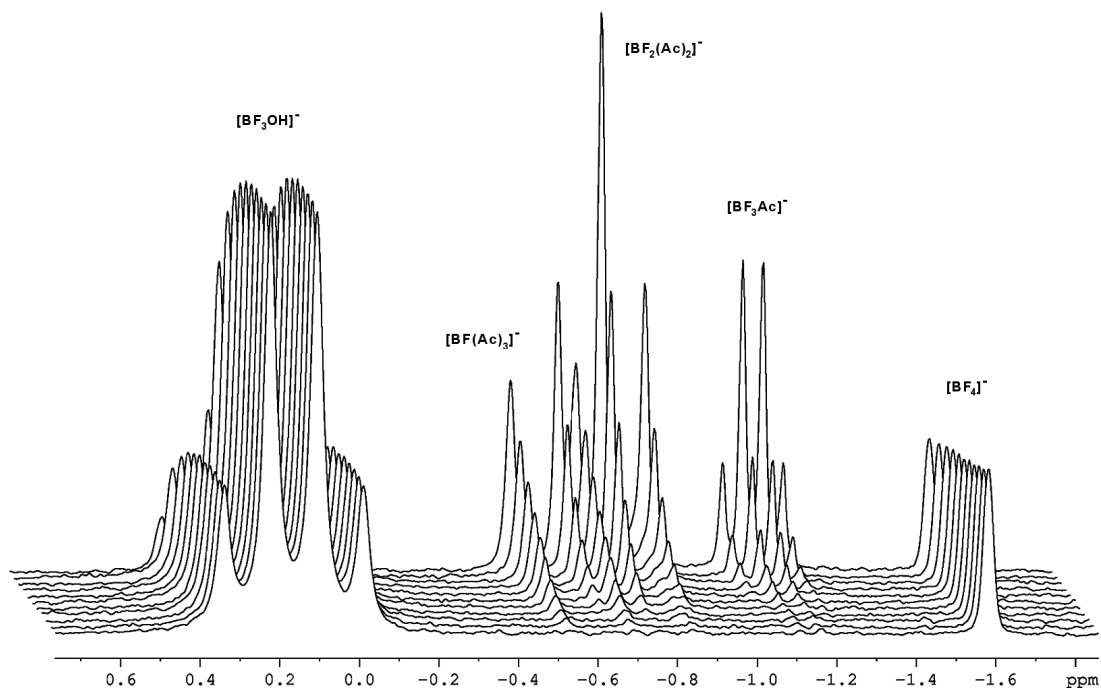
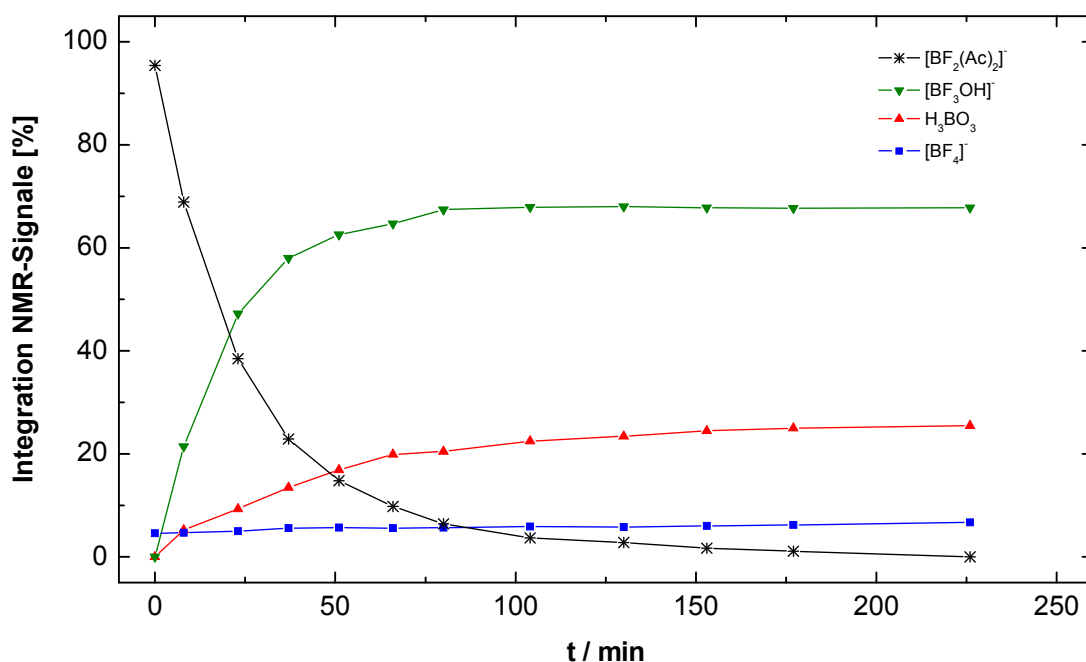
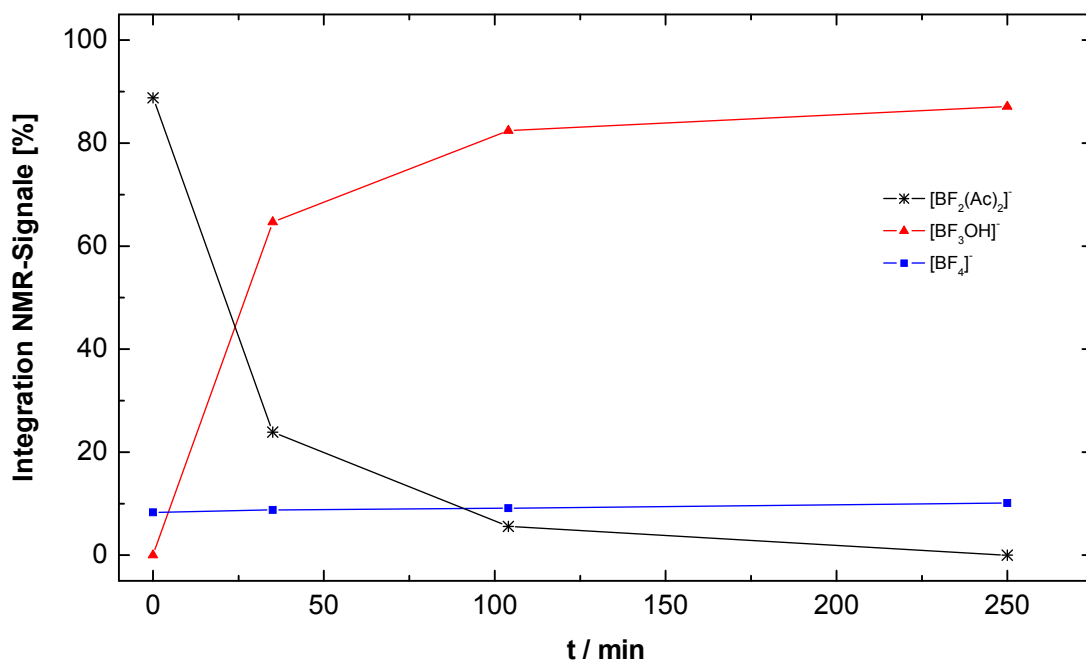


Abb. 5-35: Abfolge der ¹¹B-NMR-Spektren zur Verfolgung der [BF₂(Ac)₂]-Hydrolyse. Die z-Achse ist nicht skaliert, das hinterste Spektrum ist der Beginn der Messreihe.

Die ¹¹B-NMR-Spektren sind in Abb. 5-35 aufgetragen, die Auswertung der Integrale dazu in Abb. 5-36 und die der ¹⁹F-NMR-Spektren in Abb. 5-37. Für die Auftragung der Integrale wurden die Signale von [BF(Ac)₃]⁻, [BF₂(Ac)₂]⁻ und [BF₃Ac]⁻ zusammengefasst. Daten siehe Anhang 7.5.

Abb. 5-36: ^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Verlaufs.Abb. 5-37: ^{19}F -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Verlaufs.

Die NMR-Messungen (^{11}B und ^{19}F) bestätigen das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen, dass die Hydrolysereaktion bei RT innerhalb weniger Stunden vollständig abgelaufen ist. Schon an den Messwerten ist allerdings erkennbar, dass die Reaktion länger dauert, als der Leitfähigkeitsanstieg beobachtet wird. Vermutlich aufgrund der kurzen Messzeit sind die primären Reaktionsprodukte lediglich $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ und in geringerem Maße H_3BO_3 . Weitere Produkte traten dagegen nicht in Erscheinung, und die Bildung von

$[\text{BF}_4]^-$ war nur sehr schwach ausgeprägt. Dies passt zu der Beobachtung bei $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ und $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$, dass die Tetrafluoroborat-Bildung erst nach einigen Stunden einsetzt. Zu dieser Zeit war die Messung jedoch schon beendet.

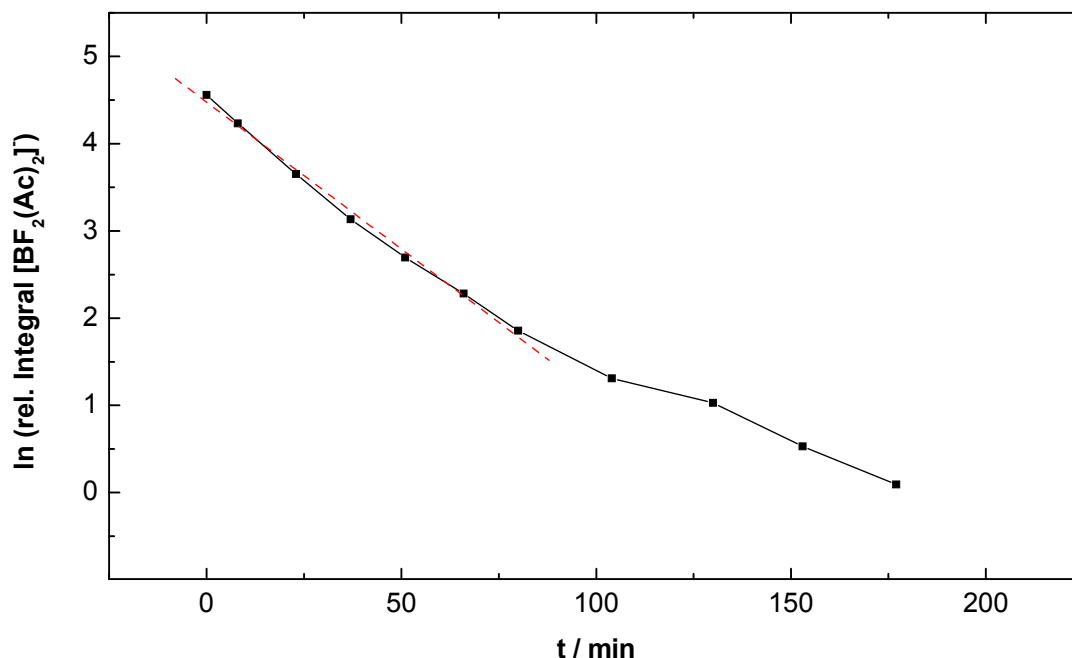


Abb. 5-38: Logarithmische Auftragung und linearer Fit zur Bestimmung von k_{NMR} für $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$.

In Abb. 5-34 ist der Verlauf des $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Gehalts logarithmisch aufgetragen. Über den Messzeitraum liegt ein etwa linearer Verlauf vor, die letzten Messpunkte sind vermutlich durch das Rauschen etwas versetzt. Außerdem ist die Dauer der Messung, ca. 15 min pro Messpunkt, nicht mehr völlig vernachlässigbar, da über diesen Zeitraum die einzelnen Scans gemittelt werden. Als Zeitpunkt zur Auftragung und Auswertung wurde dagegen der Anfang der Messungen gewählt. Die Hydrolyse ist hier auch als Reaktion pseudo-erster Ordnung beschreibbar. Aus der Steigung der Geraden erhält man nach Gl. (3.14) für die Hydrolysereaktion die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{NMR}} = (33,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

5.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die unterschiedlichen Auswertungen der Leitfähigkeitsmessungen liefern für $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ im Großen und Ganzen übereinstimmende Ergebnisse, bei $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ ergeben sich jedoch Unterschiede. Allerdings ist diese Reaktion nicht vollständig bis zum Endpunkt abgelaufen, was die Auswertung nach pseudo-erster Ordnung negativ beeinflusst, und das Guggenheim-Verfahren birgt je nach Wahl des Auswertebereichs einen relativ großen Spielraum für k .

Anion	$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$	$[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$	$[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$	$[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-^a$
$k_{\text{NMR}} / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$4,275 \pm 0,086$	$0,06136 \pm 0,00066$	$33,7 \pm 1,1$	-
$t_{1/2}^{\text{NMR}} / \text{min}$	$162,1 \pm 3,3$	11296 ± 122	$20,57 \pm 0,67$	-
$k_{\kappa} / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$3,825 \pm 0,041$	$0,211 \pm 0,056$	606 ± 67 135 ± 28	575 ± 119^a 42 ± 19^a
$t_{1/2}^{\kappa} / \text{min}$	$181,2 \pm 1,9$	3285 ± 872	$1,14 \pm 0,12$ $5,1 \pm 1,1$	$1,21 \pm 0,25^a$ $16,5 \pm 7,5^a$
$k_{\text{NMR}} / k_{\kappa}$	$1,12 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,09$	$0,0565 \pm 0,008$ $0,26 \pm 0,06$	-

Tab. 5-12: Zusammenfassung der mittleren Geschwindigkeitskonstanten und der daraus errechneten Halbwertszeiten für die Fluoroborat-Hydrolysen. Bewertung der Ergebnisse und Erläuterung der Unterschiede siehe Text. k_{κ} : Mittelwert aus den Auswertungen nach pseudo-erster Ordnung und dem Guggenheim-Verfahren. ^a: Die Ergebnisse sind wegen der anfänglichen Unmischbarkeit mit H_2O nur sehr begrenzt aussagekräftig.

Vergleich und Bewertung der Methoden

Die durch die Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{κ} weichen unterschiedlich stark von den aus den NMR-Messungen erhaltenen Werten k_{NMR} ab, wie anhand des Quotienten $k_{\text{NMR}} / k_{\kappa}$ in Tab. 5-12 ersichtlich ist. Außerdem wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. (3.15) die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für die Hydrolysereaktionen berechnet.

Für die Kinetik der Hydrolysereaktion ist die NMR-Methode die deutlich bessere Methode, da mit ihr direkt und quantitativ der Konzentrationsverlauf der betreffenden Anionen gemessen wird. Die Leitfähigkeitsmessung ist dagegen eine indirekte, mit mehreren Annahmen behaftete Methode. Aus dem Vergleich der Ergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass die Abweichung zwischen NMR- und Leitfähigkeitsmessungen

tendenziell um so größer ist, je weniger sauer die bei der Hydrolyse freiwerdende Säure ist. Grund dafür mag sein, dass ein Großteil der schwächeren Säure undissoziiert vorliegt und sich zudem ein Puffergleichgewicht ausbilden kann. Bildet sich ein Puffer aus den Hydrolyseprodukten, so nimmt mit Erreichen des Pufferbereiches die Leitfähigkeit nicht mehr oder nur noch geringfügig zu, da trotz Fortschritt der Reaktion keine weiteren freien H^+ auftreten. Damit scheint die Reaktion bei der Leitfähigkeitsmessung früher beendet zu sein, als es in Realität der Fall ist. Liegt andererseits die Säure mehrheitlich undissoziiert vor, so ist die Annahme, dass der Leitfähigkeitsanstieg der Lösung nahezu ausschließlich durch die freiwerdenden Protonen hervorgerufen wird, nicht mehr unbedingt haltbar. Stattdessen spielt dann schlicht die zunehmende Konzentration der verschiedenen Produkt-Ionen eine Rolle, so dass der Leitfähigkeitsanstieg wie beobachtet geringer ausfällt und kein direktes Maß mehr für die eigentliche Hydrolyse-Reaktion ist.

Beide beschriebenen Effekte führen somit bei der Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen zu einer höheren Geschwindigkeitskonstante als bei der NMR-Messung. Die obigen Ergebnisse sprechen für diese Interpretation. Bei $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ stimmen k_k und k_{NMR} noch relativ gut überein, die Oxalsäure ist auch noch eine relativ starke Säure ($\text{pK}_{\text{s}1}$: 1,23). Bei $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ ist dagegen k_k schon 3,5 mal so groß wie k_{NMR} ($\text{pK}_{\text{s}1}$ Malonsäure: 2,83), und bei $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ ist k_k etwa 4 – 18 mal so groß wie k_{NMR} ($\text{pK}_{\text{s}1}$ Essigsäure: 4,76).

Abschließend lässt sich also festhalten, dass zeitabhängige Leitfähigkeitsmessungen nur in speziell geeigneten Fällen (stark saure Hydrolyseprodukte) zur Verfolgung der Kinetik geeignet sind. Die Leitfähigkeitsmessung bietet allerdings den Vorteil, dass damit die gerade mit stärker aciden Liganden zu erwartenden schnellen Reaktionen noch erfasst werden können, während die NMR-Messung dafür schon zu langsam ist. Im Fall der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze machte allerdings die Unmischbarkeit der ILs mit Wasser Probleme, so dass die hier prinzipiell zu erwartenden guten Ergebnisse verfälscht wurden.

Fazit

Die NMR-Messungen führen zu den bei weitem vertrauenswürdigeren Ergebnissen. Die Halbwertszeiten der Hydrolysereaktionen in Wasser bei etwa 25 °C sind: $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$: (162 ± 3) min, $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$: (188 ± 2) h, $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$: $(20,6 \pm 0,7)$ min. Die Hydrolyse der gemischten Fluoroborate mit den einzähnigen Liganden, $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$, erfolgte deutlich rascher als die der gemischten Fluoroborate mit den zweizähnigen Liganden, $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ und $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$. In beiden Fällen ist jeweils der erwartungsgemäße Trend erkennbar, dass die Hydrolyse mit den acideren Liganden schneller verläuft.

5.5 Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessung

5.5.1 Grundlagen und Messergebnisse

Grundlagen

Zur Beschreibung von Gläsern und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität besonders von glasbildenden Flüssigkeiten sind eine Reihe von empirischen, semi-empirischen und theoretischen Ansätze und Modelle entwickelt worden.^[198-200] Bis dato ist jedoch noch keine allgemein gültige und akzeptierte Beschreibung der Flüssigkeiten und insbesondere unterkühlter Flüssigkeiten verfügbar, für einen Überblick dazu sei auf die einschlägige Literatur verwiesen. Am einfachsten und weitesten verbreitet zur Beschreibung temperaturabhängiger Effekte sind die Arrhenius-Gleichung und die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung).

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten ist oft nur für kleine Temperaturbereiche mit der Arrhenius-Gleichung (5.3) beschreibbar. E_A wird als Aktivierungsenergie für den Platztausch von Flüssigkeitsmolekülen beim Fließen interpretiert. Das zugrunde liegende Modell nach Eyring, der seine Theorie des Übergangszustandes auf das viskose Fließen übertragen hat, ist allerdings für Flüssigkeiten nicht haltbar, denn seit den Computerexperimenten von Alder und Einwohner ist bekannt, dass es keine freien Löcher von Molekülgröße in Flüssigkeiten gibt.^[201] Stattdessen muss man von kooperativen Umordnungen ausgehen.

Der Parameter η_0 hat dagegen keine direkte Bedeutung, er entspräche einer Grenzviskosität bei $T \rightarrow \infty$. Siehe dazu aber auch Kap. 5.5.3.

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right] \quad (5.3)$$

Logarithmiert man Gl. (5.3), so erkennt man, dass bei Arrhenius-Verhalten ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln \eta$ und T^{-1} vorliegen sollte. Ist dies nicht der Fall, so kann zur Beschreibung von nicht-Arrhenius-Verhalten die empirisch an Glasschmelzen gefundene VFT-Gleichung (5.4) eingesetzt werden.

Diese unabhängig von Vogel^[202], Fulcher^[203] und Tammann^[204] vorgeschlagene Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von (unterkühlten) Flüssigkeiten erlaubt die Beschreibung deren Viskosität über einen Bereich von bis zu über 15 Größenordnungen hinaus in meist guter Genauigkeit.^[205]

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (5.4)$$

T_0 wird als ideale Glasktemperatur betrachtet; bei $T \rightarrow T_0$ würde die Viskosität rechnerisch unendlich groß, die Flüssigkeit wäre dann also vollkommen erstarrt. η_0 ist wie bei der Arrhenius-Gleichung interpretierbar. B ist primär lediglich ein Fit-Parameter, für dessen Bedeutung siehe Kap. 5.5.3. Die Arrhenius-Gleichung kann als Grenzfall der VFT-Gleichung für $T_0 = 0$ K angesehen werden, also bei „idealem Flüssigkeitsverhalten“, mit $E_A = B/R$. Im Kontext der Freien-Volumen-Theorie ist T_0 die Temperatur, bei der das freie Volumen in der Flüssigkeit null wird, und u. A. im Rahmen der Adam-Gibbs-Theorie^[206] wäre T_0 gleich der Kauzmann-Temperatur T_K ,^[207] bei der die konfigurationelle Entropie der unterkühlten Flüssigkeit null werden würde.^[205]

Die Leitfähigkeit einer Flüssigkeit korrelierte im allgemeinen mit deren Viskosität, wie in Kap. 5.5.2 zur Walden-Regel dargelegt wird. Mit zunehmender Viskosität nimmt die Leitfähigkeit ab (und umgekehrt). Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann laut Literatur daher aufgrund der indirekten Proportionalität ebenfalls mit der Arrhenius- oder VFT-Gleichung beschrieben werden, lediglich mit anderem Präexponential-Parameter und negativen Vorzeichen in der Exponentialfunktion:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp \left[\frac{-E'_A}{R \cdot T} \right] \quad (5.5)$$

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp \left[\frac{-B'}{T - T_0} \right] \quad (5.6)$$

Ein Problem bei der Leitfähigkeit ist aber, dass sie nicht nur von der Viskosität sondern auch von der Zahl der freien Ladungsträger abhängt; beide Parameter sind temperaturabhängig.

Messergebnisse

Die folgenden Plots geben die temperaturabhängig gemessenen Leitfähigkeiten und Viskositäten der ILs und die zugehörigen Fits nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung wieder. Die Daten dazu finden sich im Anhang 7.6 und 7.7.

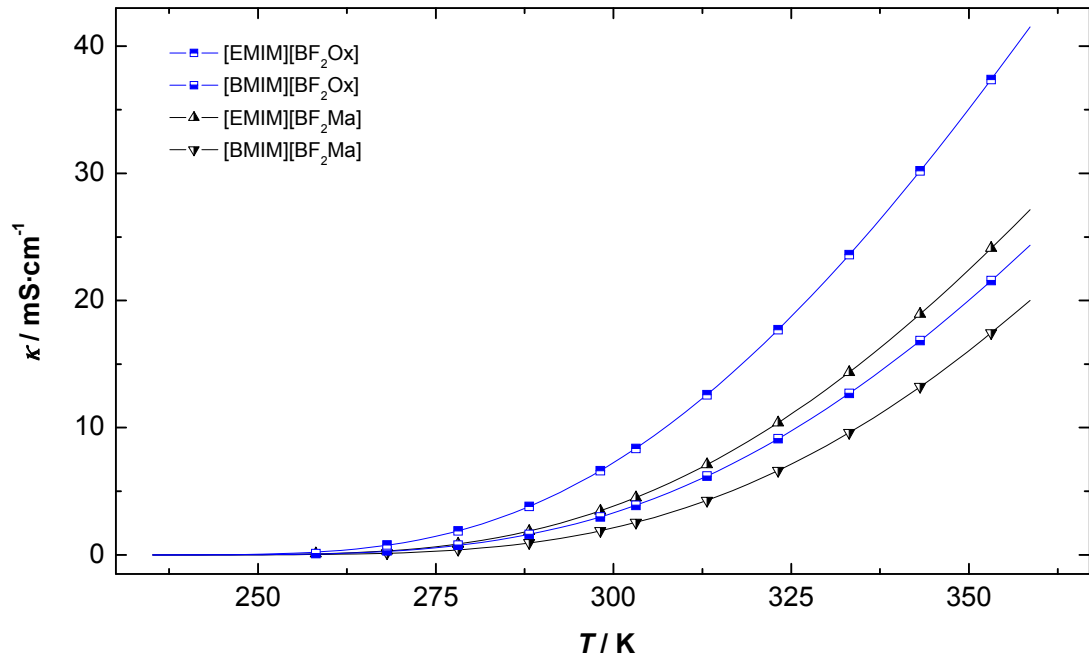


Abb. 5-39: Leitfähigkeitsmessungen und VFT-Fits der Fluoroborat-RTILs mit zweizähligen Liganden.

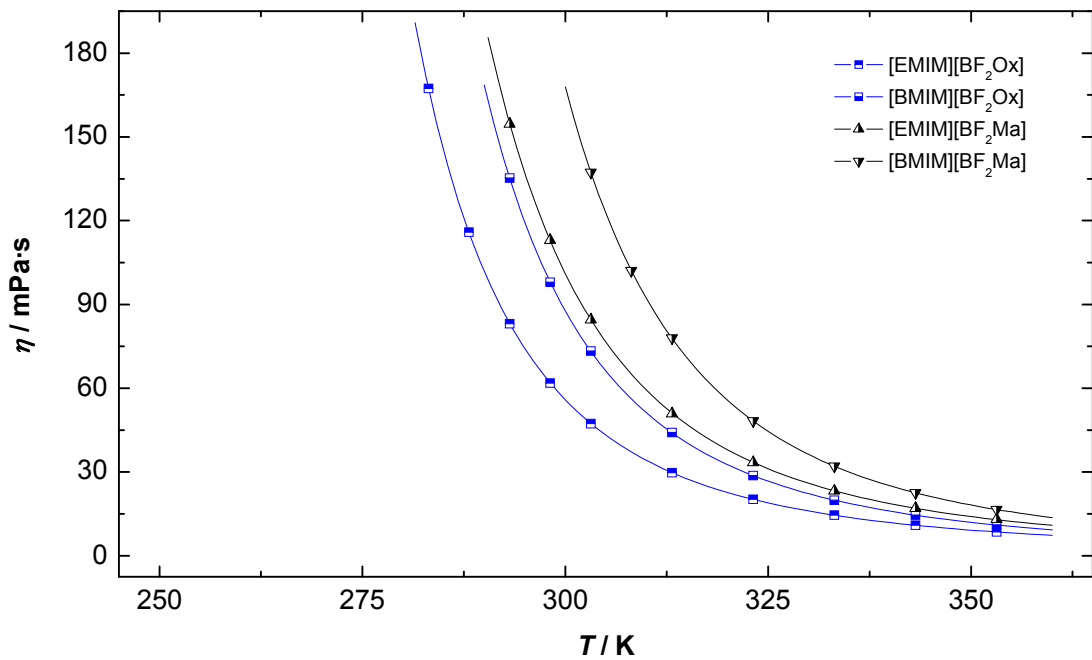


Abb. 5-40: Viskositätsmessungen und VFT-Fits der Fluoroborat-RTILs mit zweizähligen Liganden.

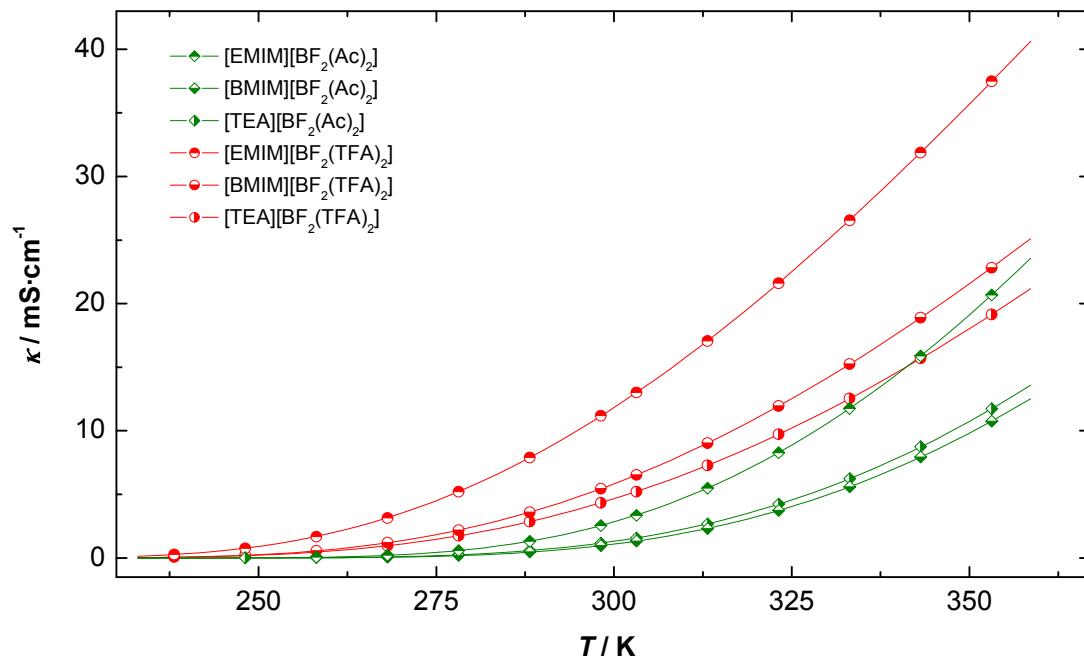


Abb. 5-41: Leitfähigkeitsmessungen und VFT-Fits der Borat-RTILs mit einzähnigen Liganden.

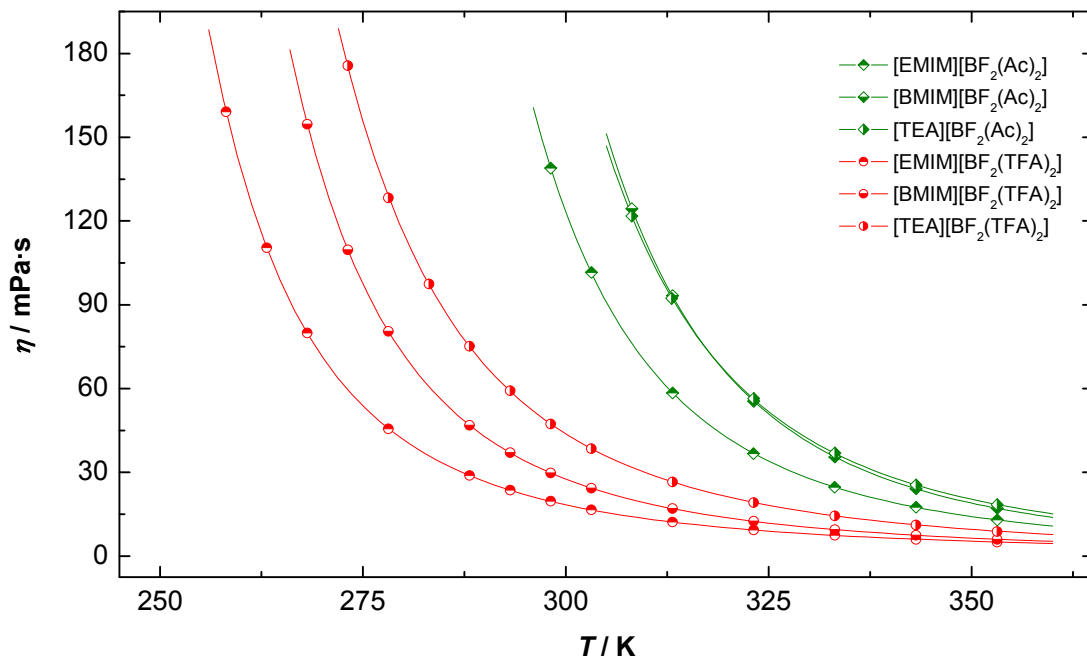


Abb. 5-42: Viskositätsmessungen und VFT-Fits der Fluoroborat-RTILs mit einzähnigen Liganden.

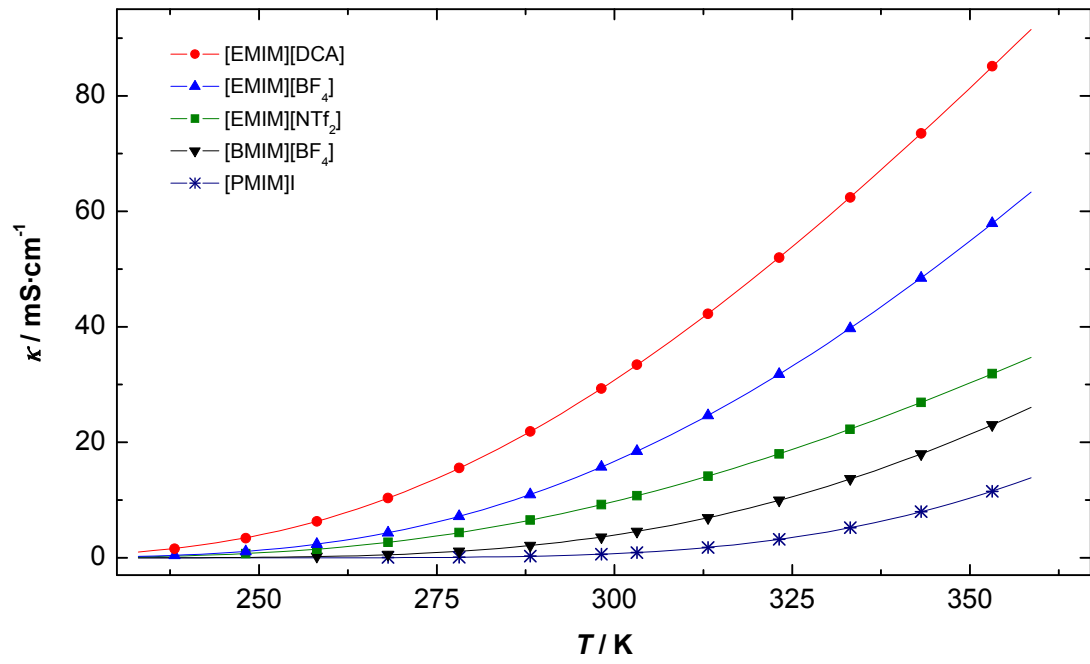


Abb. 5-43: Leitfähigkeitsmessungen und VFT-Fits der übrigen RTILs.

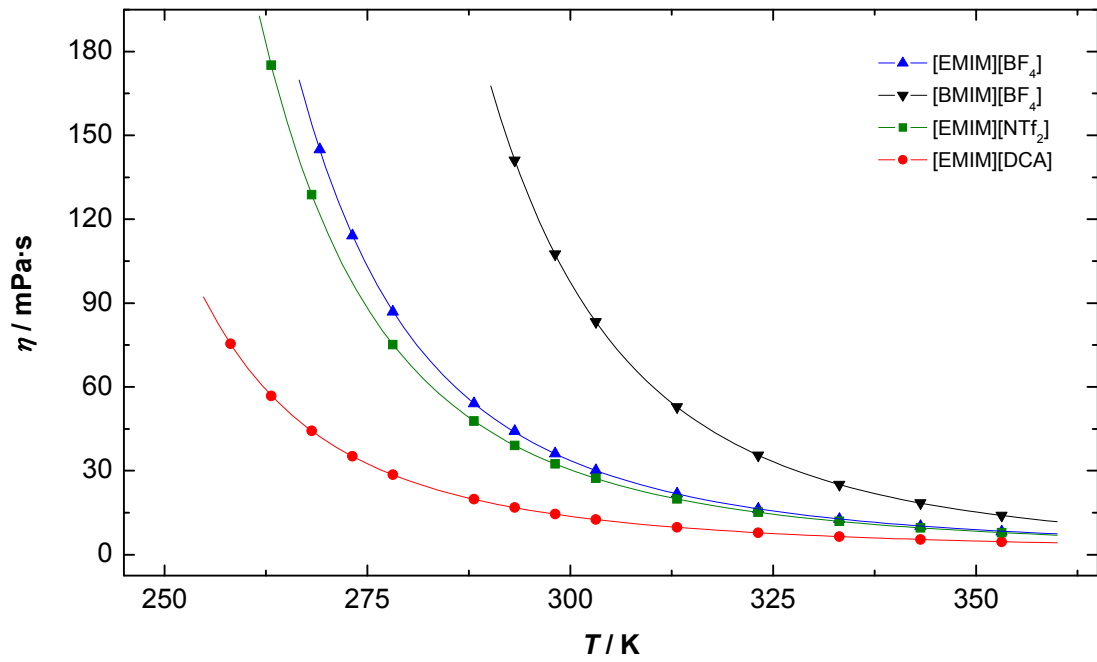


Abb. 5-44: Viskositätsmessungen und VFT-Fits der übrigen RTILs.

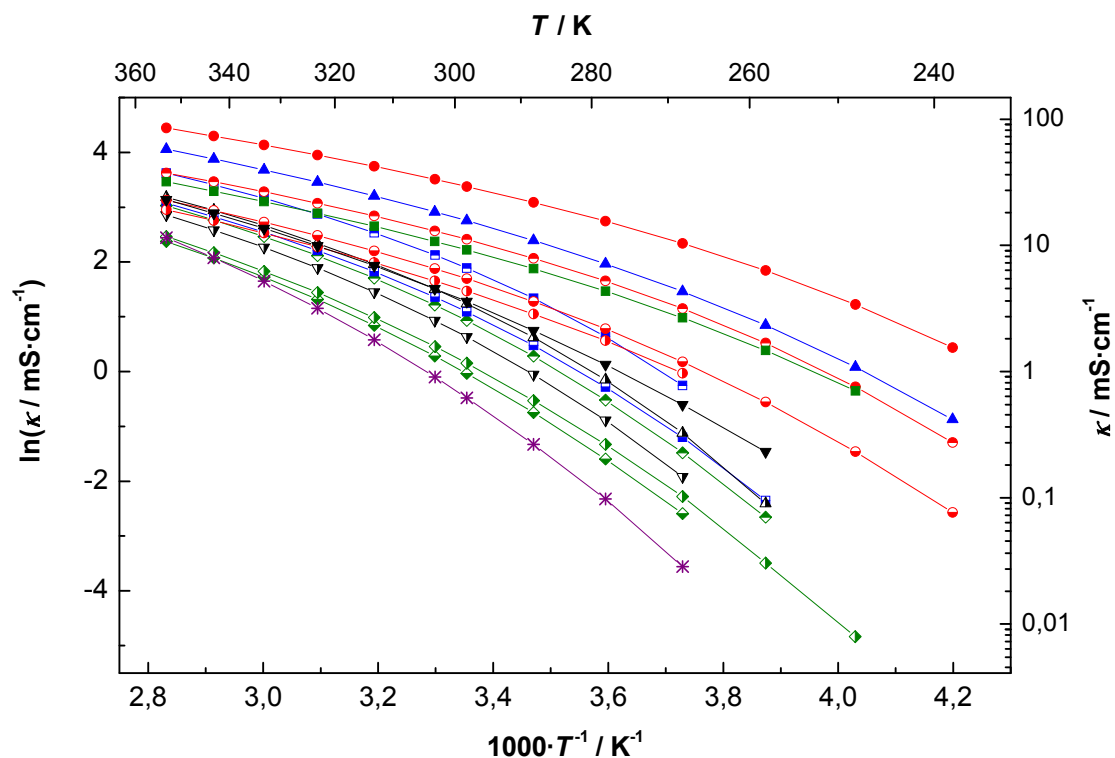


Abb. 5-45: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit aller RTILs. Legende siehe obige Graphen.

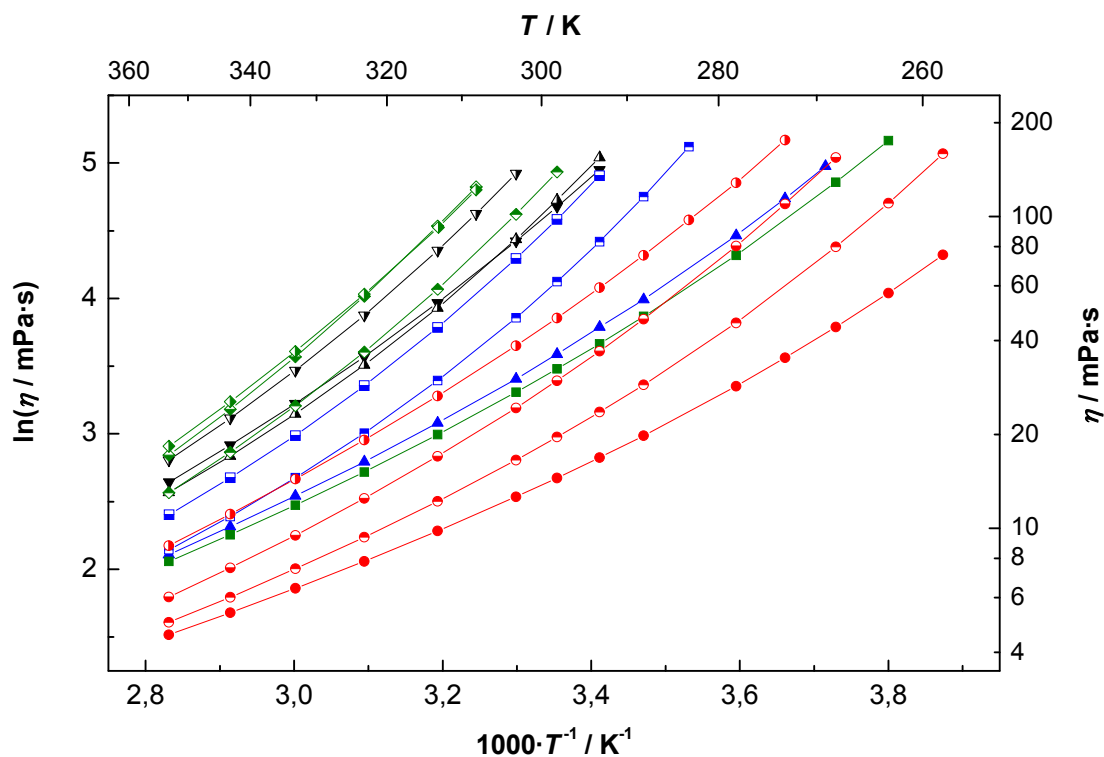


Abb. 5-46: Arrhenius-Plot der Viskosität aller RTILs. Legende siehe obige Graphen.

Bewertung und Diskussion der Ergebnisse

Die Graphen Abb. 5-39 bis Abb. 5-44 zeigen die Messpunkte der Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen sowie die Fit-Kurven nach der VFT-Gleichung. Die Fit-Parameter dazu finden sich im Anhang in Tab. 7-20 und Tab. 7-25. Die Viskositäts-Fits sind ohne Zuhilfenahme des „willkürlichen“ Punktes $\eta(T_G) = 10^{15} \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (siehe Kap. 5.5.3) durchgeführt worden, basieren also rein auf den Messdaten.

Beide Messungen werden jeweils durch die VFT-Fits sehr gut wiedergegeben, es sind keine nennenswerten „Ausreißer“ festzustellen. Für [PMIM]I war die verwendete Kapillare aufgrund dessen vergleichsweise hoher Viskosität nicht geeignet, daher liegen davon keine Daten vor. Anhand der Arrhenius-Plots Abb. 5-46 und Abb. 5-45 erkennt man, dass die Messwerte alle jeweils keinem linearen Zusammenhang gehorchen. Durch die Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten ist wie erwartet also der Einsatz der VFT-Gleichung nötig.

Ionic Liquid	$\eta(25^\circ\text{C})$ [mPa·s]	Ionic Liquid	$\eta(25^\circ\text{C})$ [mPa·s]
[EMIM][BF ₄]	36,2	[EMIM][DCA]	14,5
[BMIM][BF ₄]	107,6	[EMIM][NTf ₂]	32,6
[EMIM][BF ₂ Ox]	61,9	[EMIM][BF ₂ Ma]	113,0
[BMIM][BF ₂ Ox]	97,9	[BMIM][BF ₂ Ma]	190,9 ^a
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	138,9	[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	19,6
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	244,7 ^a	[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	29,7
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	223,1 ^a	[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	47,3

Tab. 5-13: Vergleich der Viskositäten der RTILs bei 25 °C.

^a: Extrapoliert aus den Leitfähigkeitsdaten gemäß der Walden-Plots, siehe Kap. 5.5.2.

Der Temperaturbereich der Viskositätsmessungen erstreckte sich apparativ bedingt nicht so weit wie der Bereich für die Leitfähigkeitsmessungen, obwohl der Messbereich der verwendeten Kapillare bis zum Maximum ausgereizt wurde.ⁱ

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden meist bis zum Erstarren bzw. Auskristallisieren der ILs durchgeführt, in einigen Fällen war kurz davor aber auch der Messbereich der Widerstands-Messbrücke überschritten. In diesen Fällen waren die ILs allerdings auch

ⁱ Für den höherviskosen Bereich wäre die Verwendung eines Viskosimeters mit einer dickeren Kapillare notwendig gewesen. Da die Messung aller Substanzen allerdings ziemlich zeitaufwändig ist, wurde darauf verzichtet.

schon (nahezu) erstarrt, beim probeweisen Herausnehmen der Zellen aus dem kalten Thermostatenbad war kein Fließen der ILs mehr erkennbar. Dass bei den Leitfähigkeits-Messungen im Gegensatz zu den DSC-Messungen häufiger bzw. bei höheren Temperaturen Kristallisation auftrat, liegt zum Einen an der geringeren Kühlrate und der deutlich längeren Zeit, die während der Messungen für die Kristallisation zur Verfügung stand. Zum Anderen fördern wohl auch die Vibrationen im Thermostatenbad und der Kontakt zu den Elektroden das Kristallisieren der ILs.

Ionic Liquid	$\kappa(25^{\circ}\text{C})$ [mS·cm⁻¹]	Ionic Liquid	$\kappa(25^{\circ}\text{C})$ [mS·cm⁻¹]
[EMIM][BF ₄]	15,725	[EMIM][DCA]	29,281
[BMIM][BF ₄]	3,587	[EMIM][NTf ₂]	9,210
[EMIM][BF ₂ Ox]	6,619	[EMIM][BF ₂ Ma]	3,456
[BMIM][BF ₂ Ox]	2,976	[BMIM][BF ₂ Ma]	1,886
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	2,539	[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	11,170
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	0,9661	[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	5,439
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	1,167	[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	4,341

Tab. 5-14: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der RTILs bei 25 °C.
[PMIM]I: 0,6186 mS·cm⁻¹.

Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, korrelieren die Viskositätsdaten der ILs gut mit den Leitfähigkeitsdaten. Für alle untersuchten ILs ist zudem ein vergleichbarer Trend erkennbar.

Dies legt nahe, für geringere Genauigkeitsansprüche die Viskositäten der ILs aus Zeitgründen aus Leitfähigkeitsmessungen abzuschätzen. Mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messanlagen kann die Leitfähigkeit von bis zu zehn ILs in ein bis zwei Tagen über den vollen Temperaturbereich erfasst werden, während für die entsprechenden Viskositätsdaten in einem limitierten Temperaturbereich etwa vier Wochen nötig wären.ⁱ

ⁱ Bei Verwendung einer zweiten Kapillare zur Vergrößerung des Temperaturbereichs wäre dann mit der doppelten Zeit zu rechnen.

5.5.2 Korrelation von Viskosität und Leitfähigkeit

Grundlagen^[116,165,166]

Von P. Walden wurde bereits 1906 ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Leitfähigkeit für eine Reihe von nichtwässrigen Salzlösungen beschrieben.^[208] Die nach Ihrem Entdecker benannte Walden-Regel besagt, dass das sog. Walden-Produkt aus der molaren Leitfähigkeit Λ^0 eines Salzes bei unendlicher Verdünnung und der Viskosität η des reinen Lösungsmittels oft ungefähr konstant ist:

$$\Lambda^0 \cdot \eta = w = \text{konstant} \quad (5.7)$$

Dieser Zusammenhang folgt auch aus der Stokes-Einstein-Beziehung.^[116] Für die Wanderung der (gelösten) Ionen eines Salzes $K_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-}$ mit den (effektiven) Radien r_i im elektrischen Feld E mit der Geschwindigkeit v_i erhält man Gl. (5.8) für die sog. Ionenbeweglichkeit u_i . Dies folgt aus dem Kräftegleichgewicht der Triebkraft der Migration, $F_E = |z_i| \cdot e \cdot E$, und der Stokes'schen Reibungskraft $F_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot v_i$. Genaugenommen ist diese Betrachtung allerdings nur für Lösungen unendlicher Verdünnung gültig.

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{|z_i| \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad (5.8)$$

Für die Einzelionenleitfähigkeiten lässt sich wiederum zeigen:

$$\lambda_i = |z_i| \cdot F \cdot u_i \quad (5.9)$$

Aus dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung, Gl. (3.34), erhält man damit:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- = F \cdot (v_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + v_- \cdot |z_-| \cdot u_-) \quad (5.10)$$

Über Gl. (5.10) für den Zusammenhang von u_i mit der molaren Leitfähigkeit Λ ist mit Gl. (5.8) die Walden-Regel durch Umformen leicht erhältlich. Sie ist bei unendlicher Verdünnung gültig, solange die Ionenradien als konstant angesehen werden können:

$$\Lambda \cdot \eta = \frac{F \cdot e}{6 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{v_+ \cdot z_+^2}{r_+} + \frac{v_- \cdot z_-^2}{r_-} \right) = w \quad (5.11)$$

In Lösung ist beim Wechsel des Lösungsmittels das Walden-Produkt also dann konstant, wenn sich die effektiven Radien r_i der Ionen dabei nicht ändern und bei kleinen Konzentrationen auch keine Änderungen am Assoziations- bzw. Dissoziationsverhalten auftreten. Gleiches gilt für das Verhalten bei Temperaturänderung. Die Regel ist zwar häufig ungefähr, aber meist nicht strikt gültig. Starke Abweichungen sind ein Hinweis auf besondere Transporteffekte, z. B. Ionenwanderung über den Grotthuss-Mechanismus wie für H^+ oder OH^- in Wasser oder Iodid/Triiodid in ILs über Polyiodide.^[12,209-214]

Während für (verdünnte) Lösungen die Leitfähigkeit theoretisch gut beschrieben werden kann, existiert keine detaillierte Theorie zur Beschreibung der Leitfähigkeit von reinen Ionischen Flüssigkeiten, so dass überwiegend nur qualitative Aussagen getroffen werden können. So kann für den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Viskosität geschmolzener Salze eine etwas allgemeinere Form der Walden-Regel aufgestellt werden:^[215-217]

$$\Lambda \cdot \eta^\alpha = w = \text{konstant} \quad (5.12)$$

Der Exponent α ist dabei üblicherweise kleiner als eins. Durch Logarithmieren erhält man daraus einen linearen Zusammenhang:

$$\log \Lambda = \log w + \alpha \cdot \log \eta^{-1} \quad (5.13)$$

Dies erlaubt die Auftragung von $\log \Lambda$ gegen $\log \eta^{-1}$ aus zueinander gehörenden Wertepaaren für die Viskosität und Leitfähigkeit der ILs bei jeweils gleicher Temperatur. Aus diesen sog. Walden-Plots ist durch lineare Regression aus der Steigung α und aus dem Achsenabschnitt $\log w$ und damit w erhältlich.

Die molare Leitfähigkeit der ILs errechnet sich dabei einfach aus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit κ und dem Molvolumen $V_m = M \cdot \rho^{-1}$:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V_m = \kappa \cdot \frac{M}{\rho} \quad (5.14)$$

Die Dichte wurde dazu gemäß den Ergebnissen der Dichtemessungen (Kap. 5.1) für die jeweiligen Temperaturen berechnet.

Ergebnisse und deren Bewertung

Für die folgenden Walden-Plots wurden einige bei den Temperaturen der Viskositätsmessungen fehlende Leitfähigkeitswerte aus deren VFT-Fits interpoliert.

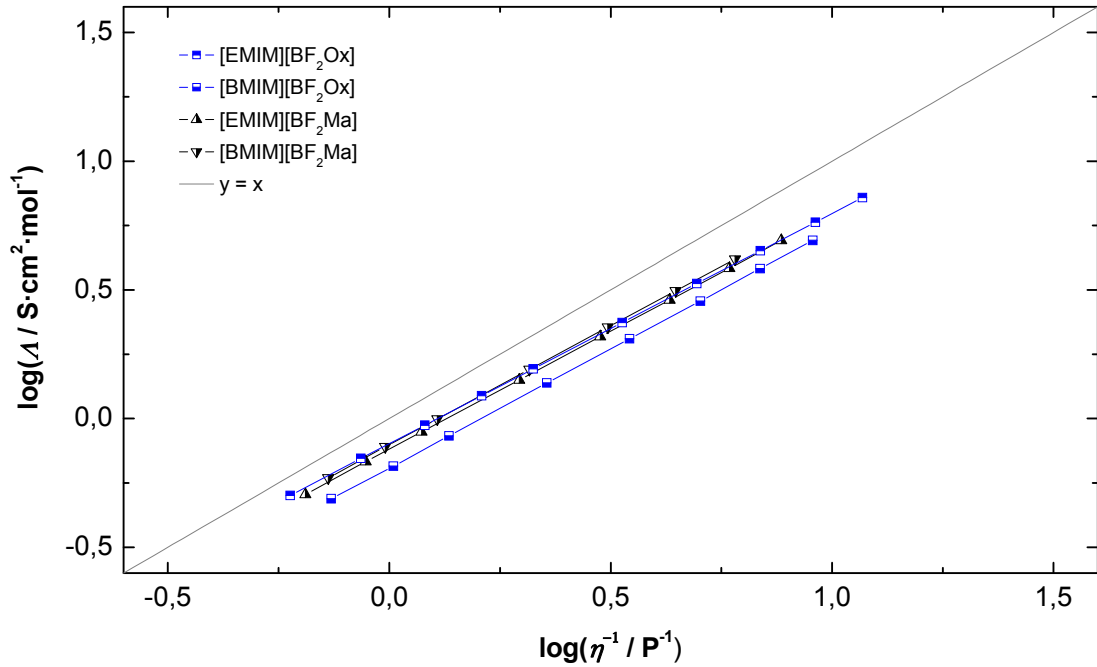


Abb. 5-47: Walden-Plot der Fluoroborat-RTILs mit zweizähligen Liganden.

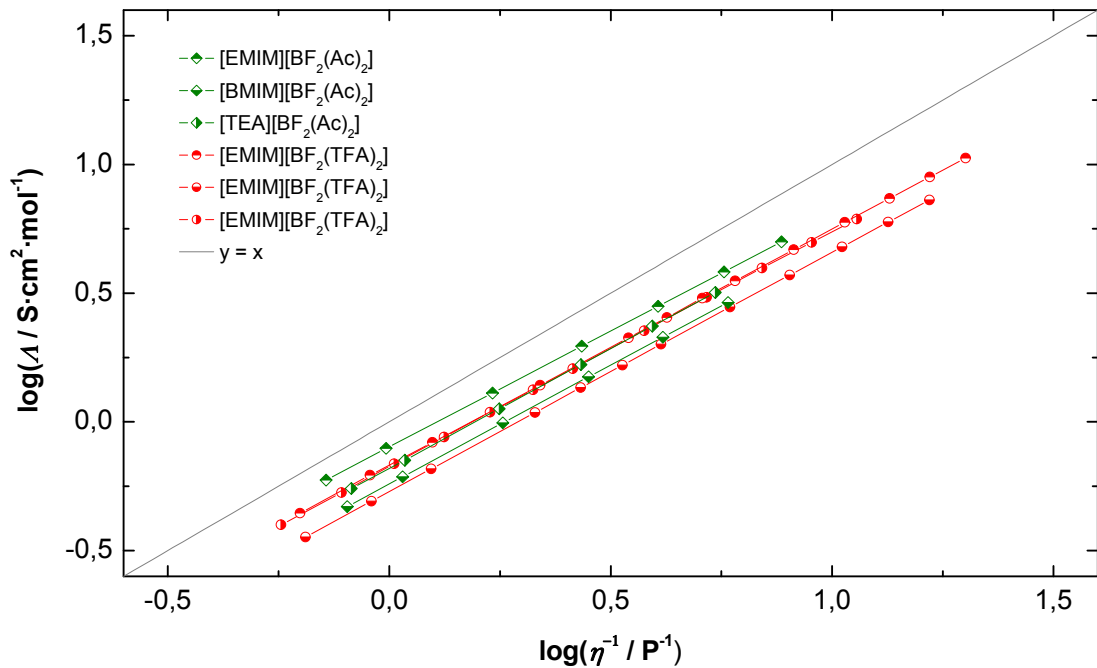


Abb. 5-48: Walden-Plot der Fluoroborat-RTILs mit einzähligen Liganden.

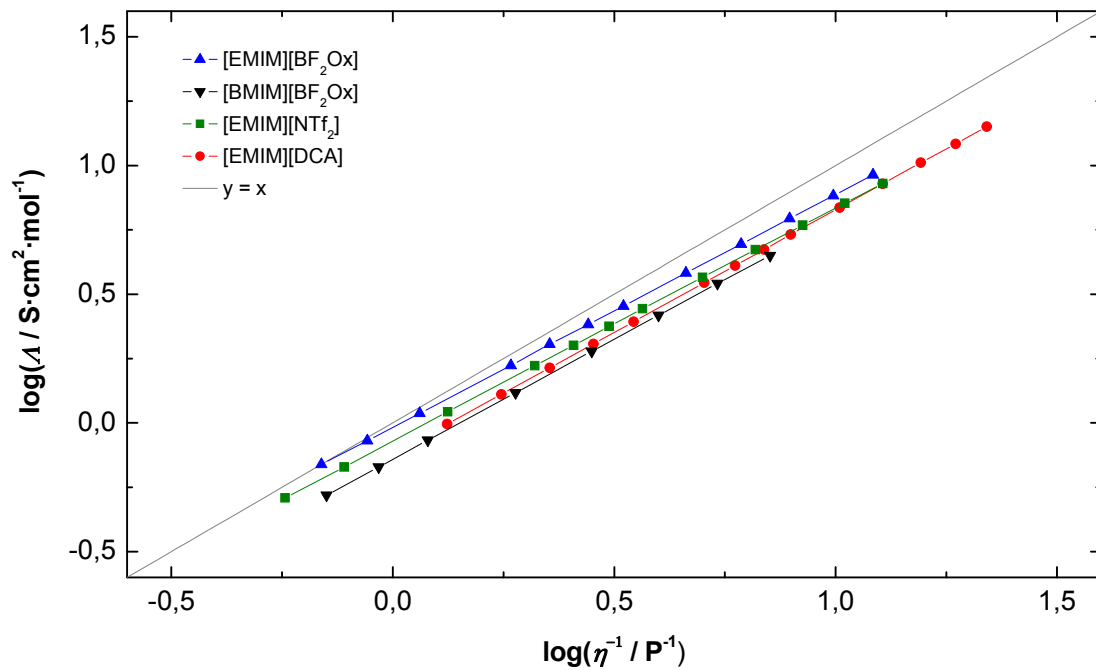


Abb. 5-49: Walden-Plot der übrigen RTILs.

Wie leicht zu erkennen ist, ist für alle ILs die Steigung α etwas kleiner als eins, die einzelnen Werte stimmen zudem gut überein. Die Auftragung der Punkte ergibt einen sehr guten linearen Zusammenhang, die relativen Einzel-Fehler für α betragen im Mittel lediglich 0,1 %. Auch bei den Achsenabschnitten $\log w$ liegt keine sehr große Streuung vor; deren relative Einzel-Fehler liegen bei 0,4 %, siehe Tab. 5-15.

Ionic Liquid	α	$\log(w / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	σ	R^2
[EMIM][BF ₄]	$0,90419 \pm 7,7 \cdot 10^{-4}$	$-0,01655 \pm 4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1
[BMIM][BF ₄]	$0,93024 \pm 8,4 \cdot 10^{-4}$	$-0,14099 \pm 4,1 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	1
[EMIM][DCA]	$0,94946 \pm 7,5 \cdot 10^{-4}$	$-0,12221 \pm 6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1
[EMIM][NTf ₂]	$0,90588 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	$-0,06951 \pm 7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1
[PMIM]I	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ Ox]	$0,89505 \pm 4,0 \cdot 10^{-4}$	$-0,09777 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	1
[BMIM][BF ₂ Ox]	$0,92387 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$-0,19142 \pm 6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1
[EMIM][BF ₂ Ma]	$0,91610 \pm 9,4 \cdot 10^{-4}$	$-0,11899 \pm 4,9 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	1
[BMIM][BF ₂ Ma]	$0,92509 \pm 8,1 \cdot 10^{-4}$	$-0,10213 \pm 3,6 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	$0,89981 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$	$-0,09750 \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	1
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	$0,92230 \pm 9,7 \cdot 10^{-4}$	$-0,24121 \pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	1
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	$0,92800 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$-0,18007 \pm 5,6 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	1
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	$0,91772 \pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$-0,16909 \pm 3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	1
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	$0,92909 \pm 5,9 \cdot 10^{-4}$	$-0,27004 \pm 4,2 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	1
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	$0,91435 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$	$-0,17359 \pm 9,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1

Tab. 5-15: Auswertung der Walden-Plots für alle RTILs

Der Mittelwert des Parameters α der erweiterten Walden-Regel aller RTILs beträgt $\alpha = 0,919 \pm 0,027$, der Mittelwert für $\log w$ von allen RTILs $\log w = -0,142 \pm 0,127$.

Für α und $\log w$ bzw. w konnte leider keine Korrelation mit irgendwelchen anderen einfachen IL-Eigenschaften gefunden werden.

Die Walden-Relation ist sehr nützlich zur Extrapolation von Viskositätsdaten aus Leitfähigkeitsdaten, denn diese lassen sich wesentlich leichter und schneller über einen größeren Temperaturbereich messen. Der sehr gute lineare Zusammenhang erleichtert eine relativ genaue Extrapolation. Die maximale Abweichung der gemessenen Viskositäten von den berechneten Viskositäten ist hier für alle ILs im gemeinsamen Wertebereich meist deutlich kleiner als 0,6 %, und damit nicht größer als die Messunsicherheit. Die gute Datenbasis verbunden mit der hohen Berechnungs-Genauigkeit erlaubt daher die Extrapolation der Viskosität in den höherviskosen Bereich über schätzungsweise mindestens zwei weitere Größenordnungen hinaus mit einer Genauigkeit, die der direkten Viskositätsmessung ebenbürtig ist (zumal diese zweckmäßig nur noch mit einem Rheometer o. ä. gemessen werden könnte, was zu einer geringeren Messgenauigkeit führen würde).

Folgende Abbildung zeigt die Viskositätsdaten aller ILs inklusive der nach Gl. (5.12) extrapolierten Werte. Zum Vergleich mit den reinen Messdaten siehe Abb. 5-46.

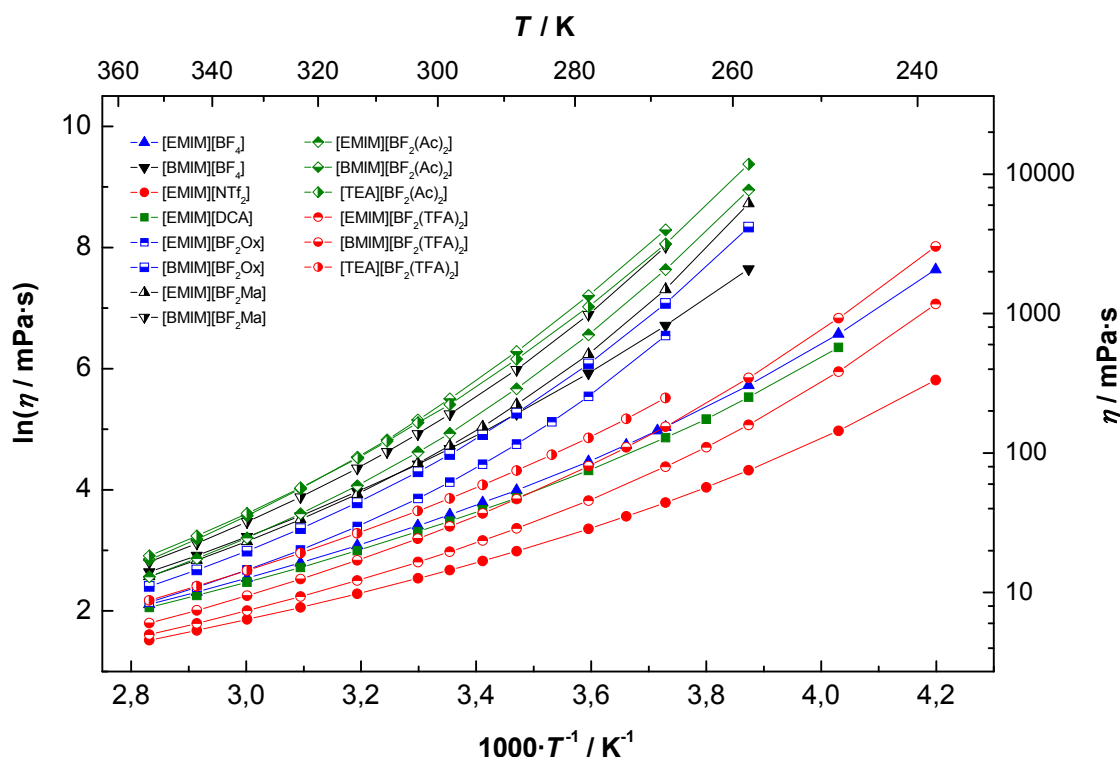


Abb. 5-50: Arrhenius-Plot der Viskositäten aller RTILs, inkl. der extrapolierten Werte.

Anmerkung zu der in der Literatur anzutreffenden Interpretation der Walden-Plots

Die Walden-Plots von ILs werden in der Literatur, z. B. Ref. ^[217-221] häufig durch den Vergleich mit einer „idealen KCl-Linie“ interpretiert. Die ILs seien dabei umso „nicht-ionischer“ (z. B. durch Ionenpaar-Bildung), je weiter ihre Werte von dieser Linie nach unten abweichen. Die „ideale KCl-Linie“ wird dabei jeweils durch den Fixpunkt $[\log \Lambda, \log \eta^{-1}]$ einer 1,0-molaren wässrigen KCl-Lösung bei 25 °C und der Festlegung der Steigung auf $\alpha = 1$ konstruiert (d. h. die Walden-Regel sei exakt erfüllt). Man erhält dann bei Verwendung der auch hier benutzen Einheiten für Λ und η eine Ursprungsgerade mit der Steigung eins.

Es kann allerdings nur spekuliert werden, auf welcher Grundlage diese Festlegung basiert. Sie erscheint ziemlich willkürlich, denn weder das Zutreffen der Walden-Regel noch die Festlegung des Fixpunktes ist näher belegt oder begründet worden.

Zur Überprüfung dieses Ansatzes sind daher in Abb. 5-51 nochmals alle untersuchten RTILs als einzelne Linien aufgetragen und ebenso die Linie $y = x$ (durch den Ursprung, Steigung eins).

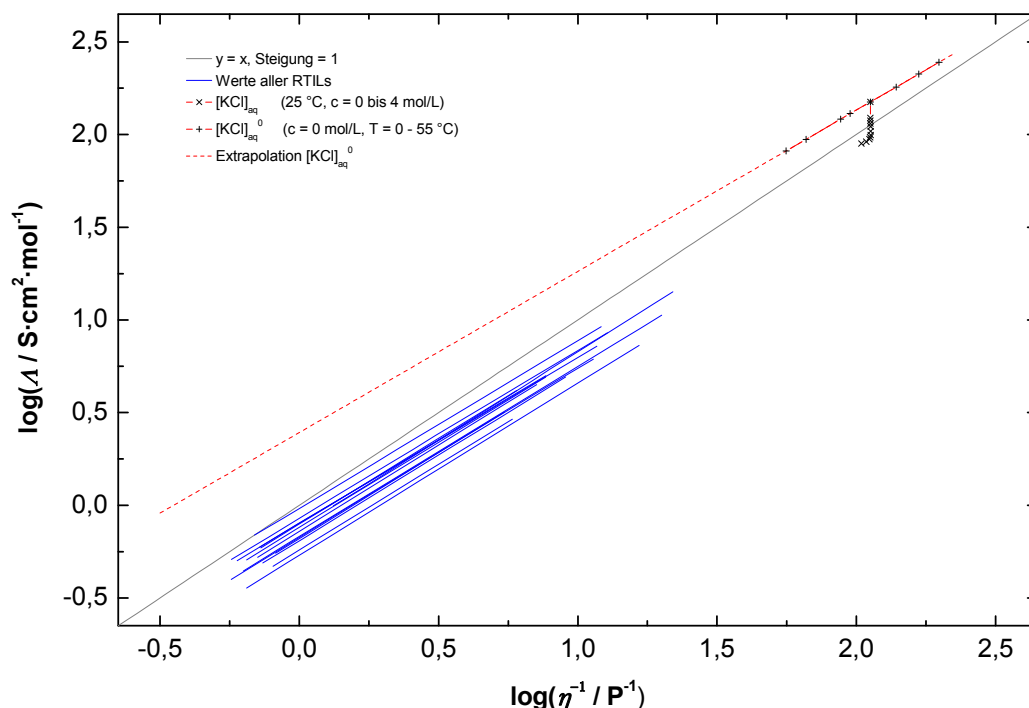


Abb. 5-51: Walden-Plot für alle RTILs und wässrige KCl-Lösungen. Erläuterung siehe Text.

In das Diagramm wurde dann der Walden-Plot für eine wässrige KCl-Lösung bei unendlicher Verdünnung im Temperatur-Bereich von 0 bis 55 °C aufgenommen (mit den Literaturwerten^[222] für $\Lambda_{\text{KCl},aq}^0$ (aus $\lambda_{\text{K}^+,aq}^0$ und $\lambda_{\text{Cl}^-,aq}^0$) und $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$). Man erkennt sofort, dass auch hier die Steigung für den linearen Zusammenhang der einzelnen Werte nicht genau eins ist, sie beträgt stattdessen $\alpha_{\text{KCl},aq}^0 = 0,870$, mit $\log w_{\text{KCl},aq}^0 = 0,392$. Damit wird es eigentlich sofort hinfällig, für die „ideale KCl-Linie“ die Steigung = 1 anzunehmen, wenn dies schon für die ideal verdünnte KCl-Lösung nicht gilt.

Desweiteren ist die Festlegung auf die relativ konzentrierte 1,0-molare KCl-Lösung als Vergleichsmodell schon aus theoretischen Gründen unplausibel. Lediglich die Tatsache, dass sich für dieses System zufällig $\log \Lambda \approx 2,0$ bei $\log \eta \approx 2,0$ ergibt und damit die vermeintliche „Ideal-Linie“ durch diesen Punkt ungefähr mit der Ursprungsgeraden zusammenfällt, hebt dieses System gegenüber anderen hervor.

Um dies zu verdeutlichen, wurden in das obige Diagramm noch Literaturwerte für $\log \Lambda$ und $\log \eta^{-1}$ von KCl-Lösungen bei 25 °C mit $c = 0,02$ bis $4,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingetragen.^[222,223] Alle für die Auftragungen verwendeten Daten finden sich in Tab. 7-27.

Die in der Literatur anzutreffende IL-Bewertung anhand Abweichung von der „idealen KCl-Linie“ im Walden-Plot ist aus diesen Gründen besser nur als qualitativ-anschaulicher Vergleich anzusehen; das Konzept sollte aber nicht zu sehr überstrapaziert werden.

5.5.3 Fragilität der ILs

Grundlagen

Um Flüssigkeiten, die Arrhenius-Verhalten zeigen, von denen zu unterscheiden, die davon abweichen, etablierte Angell^[224-228] das Konzept der „Fragilität“ zur Klassifizierung der Flüssigkeiten. Eine gute, knappe Übersicht dazu bietet Ref. ^[229].

Im Rahmen des Fragilitäts-Konzepts wird zwischen „starken“ Flüssigkeiten (geringe Fragilität, z. B. geschmolzenes SiO₂) und „schwachen“ bzw. „fragilen“ Flüssigkeiten (hohe Fragilität, z. B. Propylencarbonat) unterschieden. Starke Flüssigkeiten folgen mehr oder weniger strikt dem Arrhenius-Verhalten. Schwache bzw. fragile Flüssigkeiten weichen dagegen stark davon ab, sie zeigen eher VFT-Verhalten, da sie eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit der molekularen Relaxationszeiten (und der damit verbundenen Eigenschaften, z. B. die Viskosität) aufweisen.

Die Fragilität m ist hierbei definiert als die Grenzsteigung bei $T = T_G$ in der Auftragung $\log \eta$ gegen T_G/T ; sie gibt Auskunft über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in der Nähe des Glaspunktes T_G . Je größer m , desto höher ist die Fragilität.

$$m = \left. \frac{d(\log \eta)}{d(T_G/T)} \right|_{T=T_G} = \frac{1}{T_G} \cdot \left. \frac{d(\log \eta)}{d(1/T)} \right|_{T=T_G} \quad (5.15)$$

Mit der Fragilität verbunden ist der Parameter $D = B/T_0$ für die „Stärke“ der Flüssigkeiten. B und T_0 sind die Parameter der VFT-Gleichung, für die sich somit schreiben lässt:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{D \cdot T_0}{T - T_0} \right] \quad (5.16)$$

Man erhält damit für m :

$$m = \frac{D \cdot T_0}{\ln 10} \cdot \frac{T_G}{(T_G - T_0)^2} = \frac{D}{\ln 10} \cdot \frac{T_0}{T_G} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_G} \right)^{-2} \quad (5.17)$$

Häufig wird festgelegt, dass beim Glaspunkt T_G die Viskosität etwa 10^{15} mPa·s beträgt, siehe z. B. die weiter oben zitierte Literatur. Diese Festlegung des Glaspunkts ist zwar

nicht streng gültig, aber dennoch häufig gut erfüllt. Da sich im Bereich des Glaspunktes die Viskosität bei einer Temperaturänderung von wenigen Kelvin schon um Größenordnungen ändert, ist für T_G der genaue Wert der Viskosität auch nicht so entscheidend. Generell wird häufig ein Wertebereich von etwa 16 bis 17 Größenordnungen für die Viskosität zwischen η_0 für $T \rightarrow \infty$ und $\eta(T_G)$ für die Viskosität beim Glaspunkt beobachtet. Für sehr fragile Flüssigkeiten scheint ein um ein bis zwei Größenordnungen geringerer Wert für $\eta(T_G)$ teilweise etwas realistischer zu sein.^[225] Dies wurde für die folgenden Betrachtungen nicht weiter berücksichtigt, um Konsistenz mit der Literatur zu erhalten.

Der numerische Minimalwert der Fragilität, m_{\min} , lässt sich aus der Arrhenius-Gleichung (5.3) abschätzen, die nur bei starken Flüssigkeiten anwendbar ist. Mit den Werten $\eta(T_G) \equiv 10^{15}$ mPa·s und $\eta_0 \approx 10^{-1}$ mPa·s erhält man aus (5.15) mit (5.3):^[227,230]

$$m_{\min} = \frac{1}{T_G} \cdot \frac{E_A}{R \cdot \ln 10} = \log \left[\frac{\eta(T_G)}{\eta_0} \right] \approx 16 \quad (5.18)$$

Aus der VFT-Gleichung erhält man andererseits für $m_{\min} = \log[\eta(T_G)/\eta_0]$ und $T = T_G$ direkt folgenden Ausdruck, mit dem man dann für m Gl. (5.20) schreiben kann:

$$m_{\min} = \frac{D \cdot T_0}{\ln 10} \cdot \frac{1}{(T_G - T_0)} = \frac{D}{\ln 10} \cdot \frac{T_0}{T_G} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_G} \right)^{-1} \quad (5.19)$$

$$m = m_{\min} \cdot \frac{T_G}{(T_G - T_0)} = m_{\min} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_G} \right)^{-1} \quad (5.20)$$

Durch Umformen erhält man damit folgende Beziehungen:

$$\frac{T_G}{T_0} = 1 + \frac{D}{\ln 10 \cdot m_{\min}} \quad (5.21)$$

$$m = m_{\min} + \frac{\ln 10}{D} \cdot m_{\min}^2 \quad (5.22)$$

Mit $m_{\min} \approx 16$ ergibt dies die Näherungen:

$$m \approx 16 + \frac{590}{D} \quad (5.23)$$

$$\frac{T_G}{T_0} \approx 1 + 0,0271 \cdot D \quad (5.24)$$

Vilgis zeigte, dass für D folgender Zusammenhang gilt, wobei z_0 die mittlere Koordinationszahl der Moleküle einer Flüssigkeit ist und Δz die mittlere Schwankungsbreite der mittleren Koordinationszahl.^[231]

$$D = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{z_0}{\Delta z} \right)^2 \quad (5.25)$$

Starke Flüssigkeiten (großes m , kleines D) haben starke, diskrete und gerichtete Wechselwirkungen und bilden nahe am Glaspunkt häufig Netzwerkstrukturen, die beim Erwärmen eine hohe Resistenz gegen strukturelle Änderungen zeigen. Sie haben kleine mittlere Koordinationszahlen ($z_0 \approx 3-5$) mit geringer Fluktuation, wie beispielweise bei GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 und den entsprechenden typischen Silikat- und Boratgläsern. Δz ist hier sehr klein, daraus resultiert ein großer Wert für D (> 100).

Fragile Flüssigkeiten (kleines m , großes D) sind dagegen typischerweise Verbindungen mit schwächeren, ungerichteten intermolekularen Wechselwirkungen, wodurch sie leichter strukturellen Änderungen unterliegen. Bei Temperaturänderung folgt daraus eine stärkere Variabilität ihrer Eigenschaften.^[225,227] Beispiele dafür sind viele Polymere sowie andere organische Glasbildner, z. B. Propylencarbonat, o-Terphenyl, etc. Häufig liegt in fragilen Flüssigkeiten eine ungeordnete dichteste Teilchenpackung vor, mit einer höheren mittleren Koordinationszahl, die wesentlich stärker fluktuiert. Typische Werte dafür sind $z_0 \approx 14$ und $\Delta z \approx 4$, daraus folgt $D \approx 3$ als unterstes Limit.^[231]

Alkohole und geschmolzene Salze liegen durch ihre stärkeren Wechselwirkungen (H-Brücken bzw. Coulomb'sche WW) zwischen den genannten Extremen. Für Ionische Flüssigkeiten ist nach den dargelegten Abschätzungen eine relativ hohe Fragilität bzw. relativ geringe Stärke zu erwarten.

Zum Vergleich unterschiedlicher Substanzen eignet sich besonders ein mit T_G skaliertem Arrhenius-Plot, bei dem $\log \eta$ gegen T_G/T aufgetragen wird. Diese Auftragung erlaubt die gemeinsame Darstellung des Viskositätsverlaufs von Substanzen mit völlig unterschiedlichen Glaspunkten im Bereich $T = T_G$ bis $T \rightarrow \infty$. Der Kurvenverlauf wird lediglich von der Fragilität bestimmt und macht diese damit für unterschiedliche Substanzen auch graphisch vergleichbar. Aus der VFT-Gleichung erhält man:

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{D/\ln 10 \cdot T_0}{T - T_0} \quad (5.26)$$

Setzt man hier die folgenden Ausdrücke für $D/\ln 10$ und T_0 aus Gl. (5.21) und Gl. (5.22) ein, so erhält man schließlich:

$$T_0 = T_G \cdot \frac{m_{\min}}{m_{\min} + D/\ln 10} \quad (5.27)$$

$$\frac{D}{\ln 10} = \frac{m_{\min}^2}{m - m_{\min}} \quad (5.28)$$

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{m_{\min}^2}{m_{\min} + m \cdot (T/T_G - 1)} \quad (5.29)$$

Mit $\eta_0 \approx 10^{-1}$ mPa·s und $m_{\min} \approx 16$ (s. o.) wurde mit Gl. (5.29) folgende Abbildung mit den theoretischen Kurvenverläufen bei unterschiedlichen Fragilitäten m (und damit Stärke-Parametern D) erstellt.

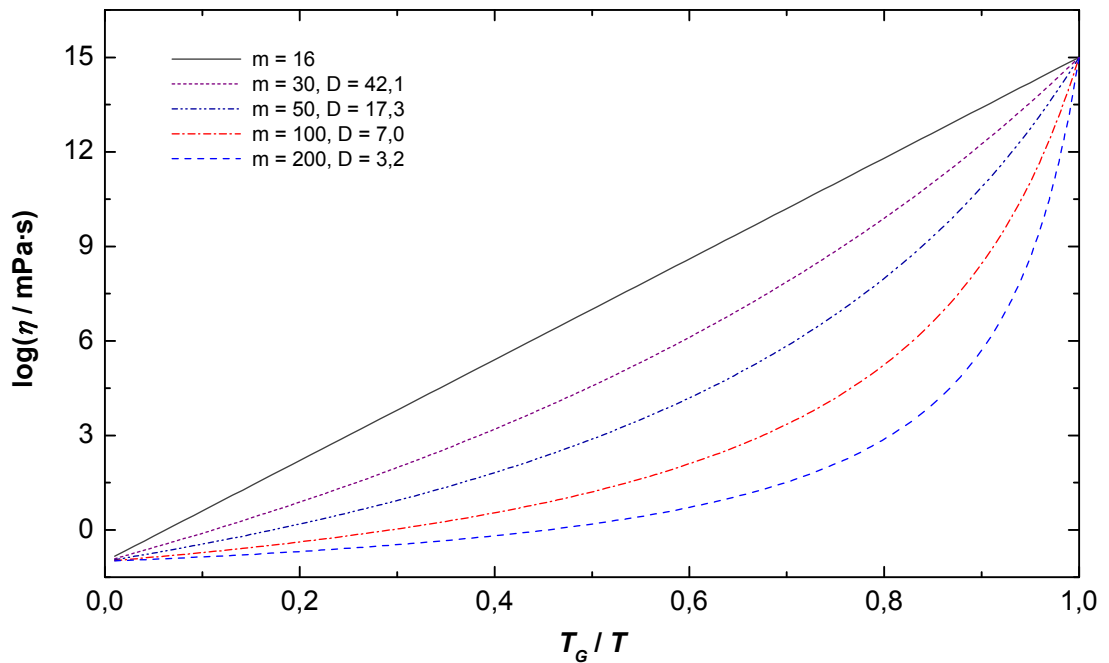


Abb. 5-52: Theoretischer T_G/T -skaliertes Arrhenius-Plot für verschiedene Fragilitäten.

Je nach Fragilität bzw. Stärke der Substanzen variiert also der Kurvenverlauf in Plots dieser Form. Besonders starke Flüssigkeiten wie SiO_2 und GeO_2 folgen fast der Geraden (Arrhenius-Verhalten), mit zunehmender Fragilität wird die Kurve dagegen wie gezeigt

immer stärker gekrümmt. Die Obergrenze der Fragilität liegt je nach getroffenen Annahmen etwa bei $m \approx 200$.

Nach verschiedenen Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Fragilität und thermodynamischen Eigenschaften korreliert die Fragilität auch mit der Größe des Sprungs der molaren Wärmekapazität, Δc_p^G , beim Glasübergang. Dieser sei für fragile Flüssigkeiten größer als für starke Flüssigkeiten.^[225,228,232] Dies schien zunächst empirisch bestätigt, auch wenn schon da Ausnahmen bekannt waren, und zwar bei Alkoholen, was auf deren H-Brücken zurückgeführt wurde.

Inzwischen wurde allerdings gezeigt, dass diese Aussage allein nicht haltbar ist, da auch noch andere Einflussgrößen, etwa Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie ΔH_{fus} bzw. Schmelzentropie ΔS_{fus} , eine Rolle spielen, wie aus folgenden empirisch gut bestätigten Beziehungen ersichtlich ist.^[233-238]

$$m \approx 56 \cdot \frac{T_G \cdot \Delta c_p^G}{\Delta H_{fus}} \approx 40 \cdot \frac{\Delta c_p^G}{\Delta S_{fus}} \quad (5.30)$$

Eine vollständig abgeschlossene Theorie zu der ganzen Thematik scheint allerdings bisher noch nicht verfügbar zu sein.

Ergebnisse und deren Bewertung

Für die folgenden Auswertungen wurden die Viskositätsdaten zusammen mit den zusätzlich noch gemäß der Walden-Plots aus den Leitfähigkeitsdaten extrapolierten Werten verwendet (siehe vorheriges Kapitel), um einen möglichst großen Temperatur-Bereich abzudecken. Als zusätzlicher Datenpunkt wurde die Viskosität aller ILs bei deren jeweiliger Glasübergangstemperatur T_G zu $\eta(T_G) = 10^{15}$ mPa·s festgesetzt. Für T_G wurden die aus den DSC-Messungen (5.2.1) erhaltenen Glasktemperaturen beim Abkühlen und Aufheizen gemittelt, siehe Tab. 5-16.

Die Daten wurden zur weiteren Auswertung nach der VFT-Gleichung gefittet. Dies war in den η - T -Auftragungen selbst aufgrund des großen Wertebereichs nicht möglich. Daher wurde die VFT-Gleichung in Form der Gl. (5.26) auf die Werte im Arrhenius-Plot ($x \hat{=} 1000/T$) bzw. im T_G -skalierten Arrhenius-Plot ($x \hat{=} T_G/T$) angewendet.

Die für diese Fits erhaltenen Parameter sind im Anhang in Tab. 7-26 aufgeführt, sie sind Grundlage für die folgenden Auswertungen.

Abb. 5-53 zeigt den Arrhenius-Plot für alle RTILs, mit Berücksichtigung der Zusatzwerte. Der T_G -skalierten Arrhenius-Plot für die RTILs ist in Abb. 5-54 dargestellt.

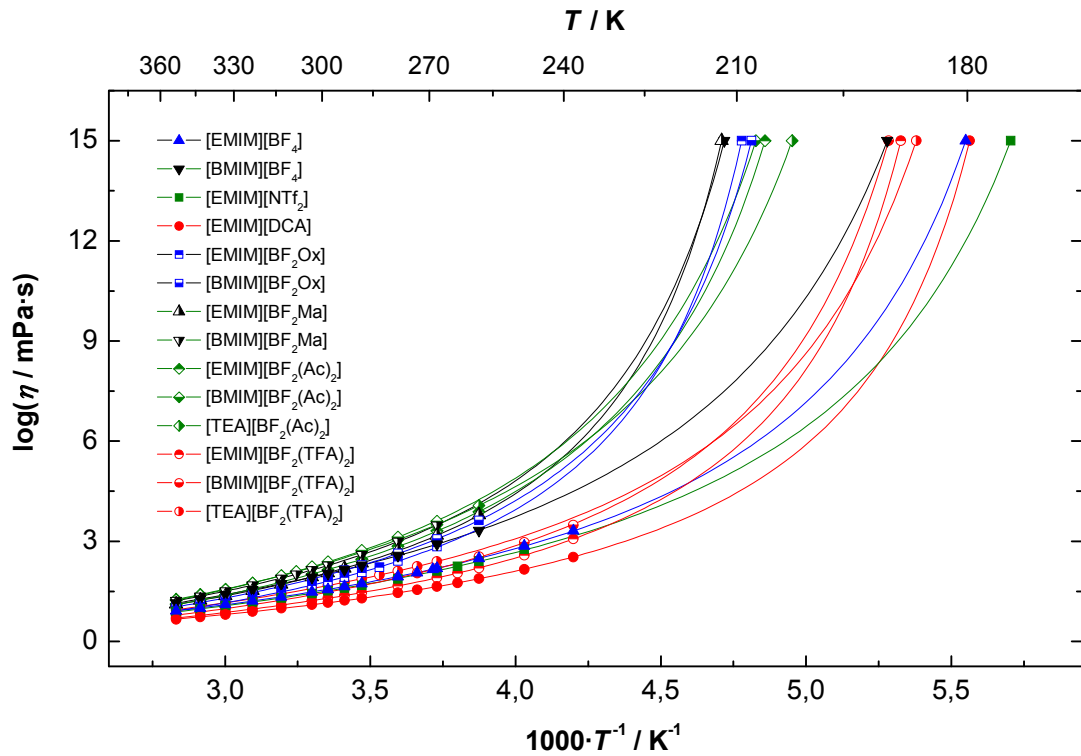


Abb. 5-53: Arrhenius-Plot der RTIL-Viskositäten unter Hinzunahme von $\eta = 10^{15}$ mPa·s am jeweiligen Glaspunkt (DSC) der RTILs.

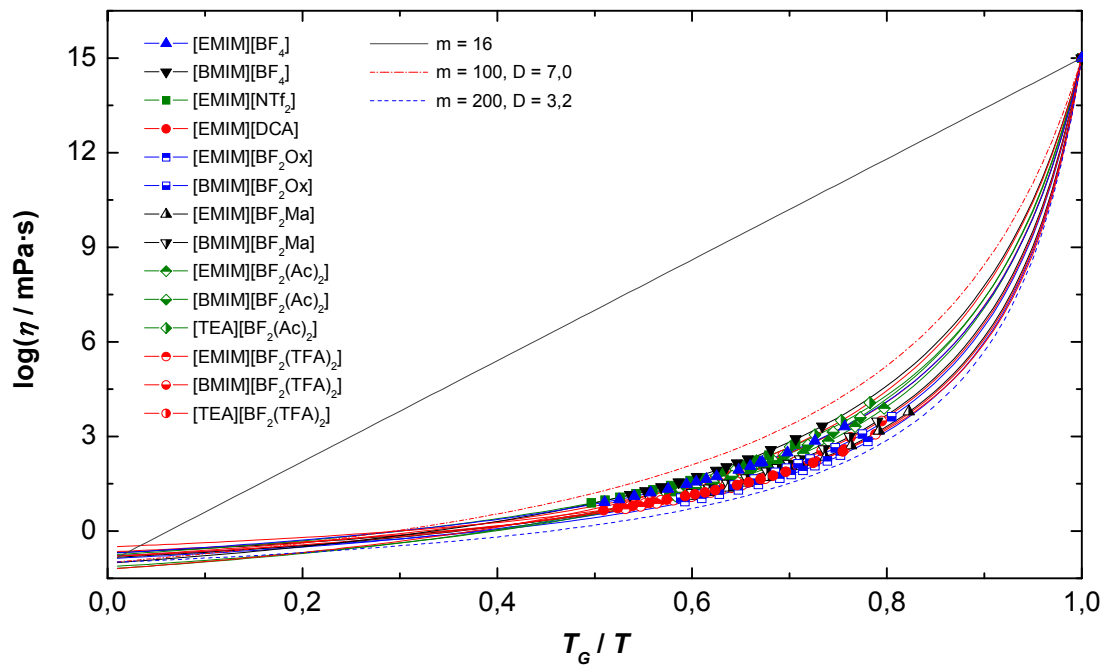


Abb. 5-54: Plot der RTIL-Viskositäten nach Angell unter Hinzunahme von $\eta = 10^{15}$ mPa·s am jeweiligen Glaspunkt (DSC) der RTILs, skaliert mit T_G/T .

Die bessere Vergleichbarkeit der unterschiedlichen ILs in Abb. 5-54 ist offensichtlich. Man erkennt zudem schon allein durch Vergleich mit den theoretischen Kurven, dass alle RTILs eine sehr hohe Fragilität ($100 < m < 200$ bzw. $3,2 < D < 7,0$) aufweisen.

Die VFT-Kurven zeigen zudem, dass die Annahme, dass die Viskosität sich zwischen dem Glaspunkt und $T \rightarrow \infty$ über etwa 16 Größenordnungen erstreckt, erfüllt ist. Aus den Werten in Tab. 7-26 erhält man gemittelt für alle ILs $\eta_0 = (0,152 \pm 0,065) \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und $\log(\eta_0 / \text{mPa}\cdot\text{s}) = (-0,86 \pm 0,20)$. Mit $m_{\min} = \log[\eta(T_g)/\eta_0]$ bzw. Gl. (5.19) ergibt sich damit $m_{\min} = 15,86 \pm 0,20$, also nur unwesentlich vom geschätzten Wert 16 abweichend.

Anmerkung: Ohne die Festlegung $\eta(T_g) \equiv 10^{15} \text{ mPa}\cdot\text{s}$, d. h. nur mit den Werten aus Tab. 7-25, ergäben sich für m_{\min} Werte im Bereich von 14,2 ([EMIM][DCA]) bis 34,1 ([TEA][BF₂(Ac)₂], im Mittel für alle ILs $20,3 \pm 5,2$. Da η_0 für die VFT-Fits vergleichbar ist, wären damit die Viskositäten am Glaspunkt rechnerisch teils deutlich höher, als theoretisch sinnvoll.

Der hier abgedeckte tatsächliche Messbereich der Viskositätsmessungen ist allerdings zu klein, um diesen Werten besondere Signifikanz zuzuschreiben. Die Annahme von $\eta(T_g)$ ist also notwendig und gerechtfertigt. Andernfalls müssten Viskositätsdaten bis zu Temperaturen möglichst nahe am Glaspunkt vorliegen.

Trotz der Berechnung von zusätzlichen Viskositätsdaten über die Walden-Regel (vgl. vorheriges Kapitel) aus Leitfähigkeitsmessungen bei tieferen Temperaturen reicht der Wertebereich noch nicht weit genug bis an T_g heran, um ohne diese Festlegung auskommen zu können.

Ionic Liquid	D	m	T_0	T_G	$T_G - T_0$	T_G / T_0
	-	-	[K]	[K]	[K]	[K]
[EMIM][BF ₄]	4,49	142,2	160,3	180,2	19,9	1,124
[BMIM][BF ₄]	5,77	118,5	163,8	189,4	25,6	1,156
[EMIM][DCA]	3,07	195,8	165,5	179,8	14,2	1,086
[EMIM][NTf ₂] ^a	4,88	133,0	154,5	175,3 ^a	20,8 ^a	1,134
[PMIM]I	-	-	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ Ox]	3,32	189,0	191,8	209,3	17,5	1,091
[BMIM][BF ₂ Ox]	3,89	165,3	187,8	207,8	20,0	1,106
[EMIM][BF ₂ Ma]	3,40	182,7	194,1	212,4	18,3	1,094
[BMIM][BF ₂ Ma]	4,05	158,7	190,7	211,9	21,2	1,111
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	4,83	140,4	182,1	205,8	23,7	1,130
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	5,32	129,9	181,3	207,2	25,8	1,143
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	5,79	120,7	174,8	202,0	27,1	1,155
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	3,31	186,5	172,0	187,8	15,8	1,092
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	3,93	162,5	170,8	189,3	18,4	1,108
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	4,61	140,6	165,0	185,9	20,9	1,127

Tab. 5-16: Zusammenfassung der Ergebnisse und Auswertungen.

^a: T_G von [EMIM][NTf₂] wurde abgeschätzt aus dem Schmelzpunkt gemäß der $T_G/T_{fus} = 2/3$ -Regel, und aus T_0 mit dem mittleren $T_G - T_0$ aller übrigen ILs. Beide Abschätzung stimmen auf 0,3 K überein.

Die Stärke D der ILs in Tab. 5-16 wurde direkt über $D = B/T_0$ aus den VFT-Fits für die ILs berechnet, siehe Tab. 7-26. Aus D wurde dann m gemäß Gl. (5.17) berechnet. Als Mittelwerte für alle ILs erhält man $D = 4,3 \pm 0,9$ und $m = 155 \pm 25$.

Das Verhältnis T_G/T_0 beträgt im Mittel $1,118 \pm 0,023$, es folgt damit genau Gl. (5.21). Die ideale Glasübergangstemperatur T_0 (entspricht etwa der Kauzmann-Temperatur) ist dabei im Mittel $(20,5 \pm 3,6)$ K niedriger als die gemessene Glasübergangstemperatur T_G .

Dies ist relativ wenig, für wenig fragile Flüssigkeiten wird als Daumenregel ein Unterschied von etwa 50 K zwischen T_G und T_0 als normal angesehen. Die gefundenen Werte für T_G/T_0 und $T_G - T_0$ sind dagegen typisch für sehr fragile Flüssigkeiten.

Als Fazit lässt sich also festhalten, dass die ILs hier alle als sehr fragile, schwache Flüssigkeiten zu klassifizieren sind. Bei gleichem Anion korreliert die Viskosität mit der Fragilität, je viskoser die IL ist, desto niedriger ist die erhaltene Fragilität.

Abschließend sei hier noch der Plot der Fragilität m gegen Δc_p^G dargestellt. Es zeigt sich wie erwartet keine eindeutige Korrelation zwischen diesen Größen.

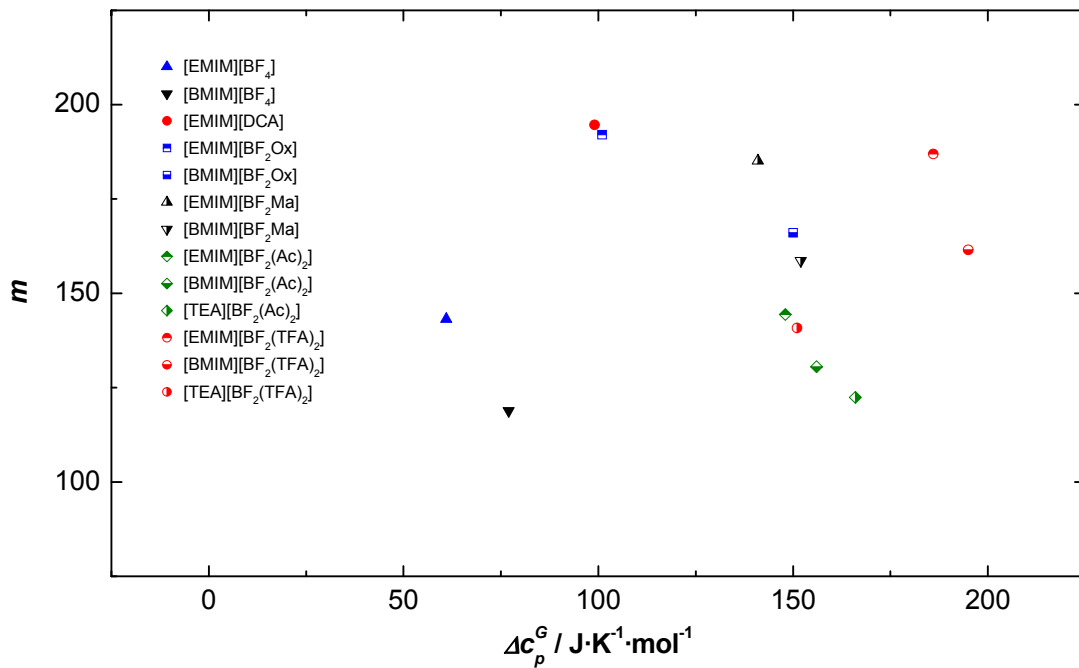


Abb. 5-55: Auftragung m gegen Δc_p^G der RTILs.

Für eine genauere Auswertung wären noch weitere, hier nicht verfügbare Messergebnisse und genauere DSC-Messungen nötig.

5.6 CV-Messungen

Ein Teil der hergestellten ILs wurde wie in Kap. 3.11 beschrieben cyclovoltammetrisch vermessen.ⁱ Die Messungen dienten zur groben Bewertung der elektrochemischen Stabilität der ILs sowie der Reinheitskontrolle. Sämtliche Messungen fanden gegen $\text{Ag}/\text{Ag}^+_{\text{Krypt.}}$ als Referenzelektrode statt, Arbeits- und Gegenelektrode waren aus Platin.

Mit Ausnahme der Tetrafluoroborat-Salze wurden alle ILs in einer Leitsalzlösung ($[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ in Acetonitril, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) gelöst vermessen, die IL-Konzentration darin betrug etwa $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Von den Tetrafluoroborat-Salzen stand dagegen genügend Material zur Verfügung, daher konnten diese direkt als $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Lösung in Acetonitril gemessen werden, was die Nachweisempfindlichkeit für Verunreinigungen deutlich erhöht.

Alle in Abb. 5-56 gezeigten Salze liegen in guter elektrochemischer Reinheit vor; insbesondere ist festzuhalten, dass keine Chlorid- oder Bromid-Peaks detektiert wurden. Das leicht größere Spannungsfenster des $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich zum $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ist wohl auf den Konzentrationsunterschied der ILs zurückzuführen.

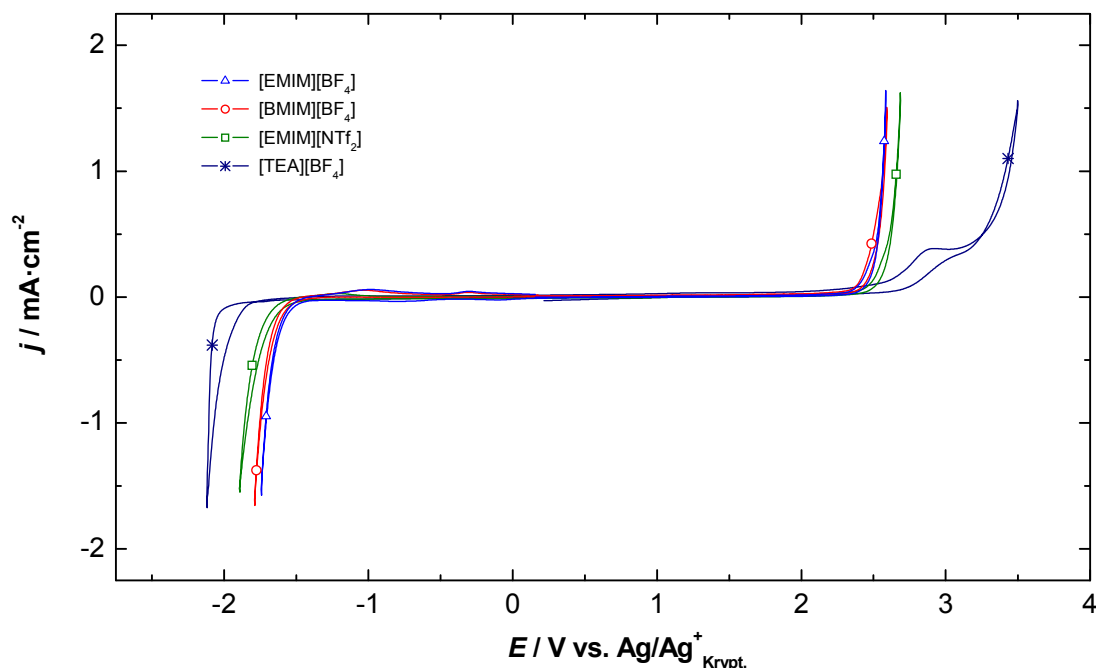


Abb. 5-56: CV-Messungen von $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ und $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$.

Der Peak bei etwa $+2,8 \text{ V}$ im Cyclovoltammogramm des $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ stammt vermutlich von Fluorid-Verunreinigungen. Das selbst hergestellte $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ ergab bei

ⁱ Mein Dank gilt Susanne Dengler für die Durchführung eines großen Teils der CV-Messungen im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit.^[239]

den CV-Messungen genau das gleiche Resultat wie das von *Merck* als Leitsalz zur Verfügung gestellte [TEA][BF₄] (*Merck*, hochrein). Das früher an der Arbeitsgruppe als Leitsalz verwendete [TEA][BF₄] von *Stella Chimifa* zeigte diesen Peak nicht. Von diesem Salz waren aber nur noch Restbestände vorhanden, es stand daher für weitere Messungen nicht mehr zur Verfügung.

Im Gegensatz zum [TEA][BF₄], bei dem die anodische Spannungsgrenze auf die Oxidation des Tetrafluoroborats zurückzuführen ist, ist bei den Imidazolium-basierten ILs häufig das Imidazolium-Kation nicht nur auf der reduktiven, sondern auch auf der oxidativen Seite die Spezies, die die elektrochemische Stabilität limitiert.^[240,241] Bei ausreichend stabilen Anionen erhält man daher stets die etwa gleichen kathodischen und anodischen Spannungsgrenzen und damit ungefähr das gleiche Spannungsfenster. Mit Ausnahme von [PMIM]I und [EMIM][DCA] (siehe Abb. 5-57) ist dies auch hier für die untersuchten ILs der Fall, siehe Abbildungen und Tab. 5-17. Daher sind für elektrochemische Anwendungen Salze mit Tetraalkylammonium- oder z. B. Dialkylpyrrolidinium-Kationen diesbezüglich besser geeignet.

Beim [PMIM]I tritt bei $E_{1/2}^a = +0,21$ V die Oxidation von Iodid zu Triiodid auf, daran schließt sich die Oxidation von Triiodid zu Iod an. Das [EMIM][DCA] reagiert dagegen bei $E_{1/2}^a \approx +1,65$ V wahrscheinlich unter Bildung eines isolierenden, die Elektrode belegenden Polymerfilms. Dies verhindert sogar die Oxidation des [TEA][BF₄] ab ca. +3 V, erst ab etwa +5 V ist eine Stromzunahme erkennbar.^[62,242]

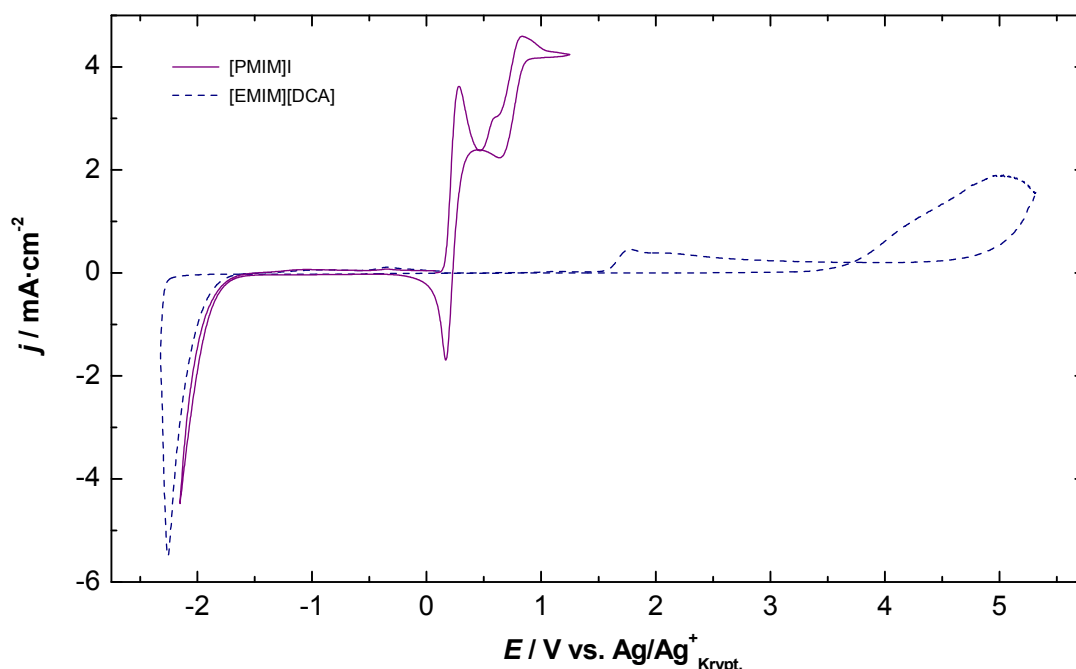


Abb. 5-57: CV-Messungen von [EMIM][DCA] und [PMIM]I.

Bei den CV-Messungen von [EMIM][BF₂Ox] und [BMIM][BF₂Ox] (Abb. 5-58) sowie [EMIM][BF₂(TFA)₂] und [BMIM][BF₂(TFA)₂] (Abb. 5-59) erkennt man die völlige Abwesenheit von elektrochemisch aktiven Verunreinigungen im Stabilitätsbereich der ILs. Dies ist ein direkter Beleg für die Chlorid-Freiheit der ILs mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Synthesemethode der gemischten Fluoroborate!

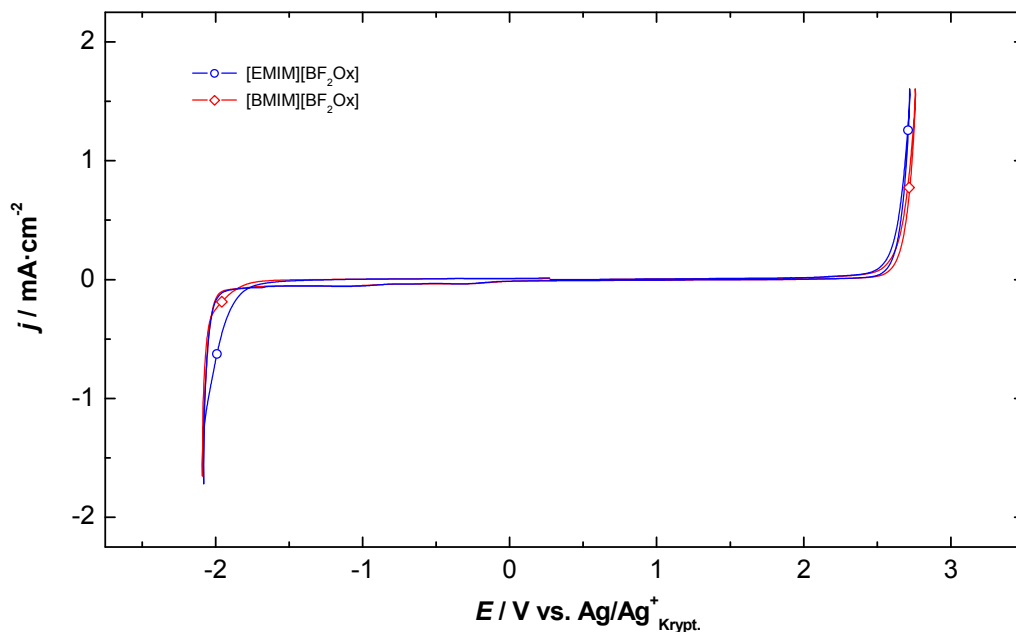


Abb. 5-58: CV-Messungen von [EMIM][BF₂Ox], und [BMIM][BF₂Ox].

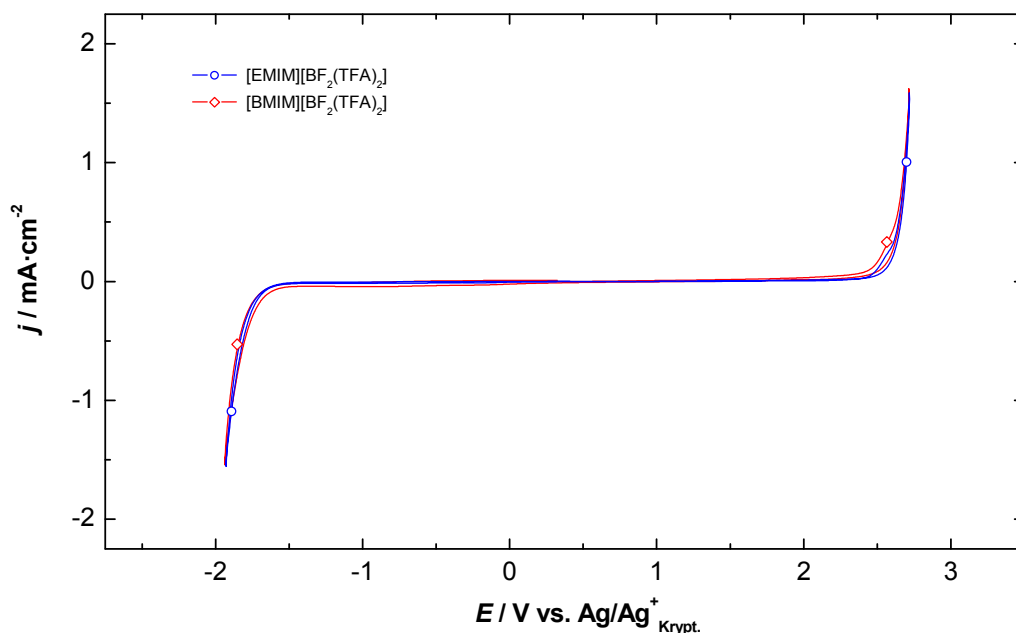


Abb. 5-59: CV-Messungen von [EMIM][BF₂(TFA)₂] und [BMIM][BF₂(TFA)₂].

Bei [EMIM][BF₂(Ac)₂] und [BMIM][BF₂(Ac)₂] (Abb. 5-60) sind im kathodischen Bereich dagegen ab ca. -0,65 V Verunreinigungen erkennbar. Eventuell handelt es sich dabei um Acetat- bzw. Essigsäure-Spuren, die durch Hydrolyse freigesetzt wurden.

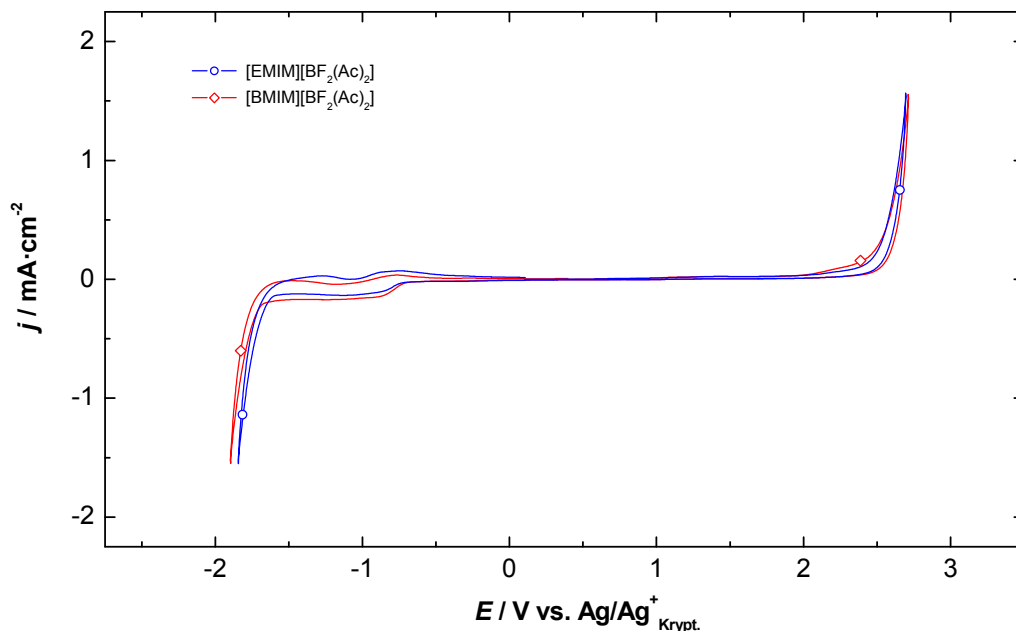


Abb. 5-60: CV-Messungen von [EMIM][BF₂(Ac)₂] und [BMIM][BF₂(Ac)₂].

Tab. 5-17 fasst die Ergebnisse zu den Spannungsgrenzen der ILs an Platin zusammen.

Ionic Liquid	$E_{kath.} / V$	$E_{anod.} / V$	$\Delta E / V$
[EMIM][BF ₄]	-1,6	+2,5	4,1
[BMIM][BF ₄]	-1,6	+2,5	4,1
[TEA][BF ₄]	-2,0	+3,2	5,2
[EMIM][DCA]	-1,6	+1,5	3,1
[EMIM][NTf ₂]	-1,7	+2,5	4,2
[PMIM]I	-1,6	+0,1	1,7
[EMIM][BF ₂ Ox]	-2,0	+2,6	4,6
[BMIM][BF ₂ Ox]	-1,9	+2,6	4,5
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	-1,6	+2,5	4,1
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	-1,7	+2,5	4,2
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	-1,7	+2,5	4,2
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	-1,7	+2,5	4,2

Tab. 5-17: Spannungsgrenzen für die beginnende Zersetzung der untersuchten ILs an Platin.

5.7 COSMO-RS-Berechnungen

Bei den Berechnungen wurde als erstes Ergebnis das Volumen V' und die Oberfläche A' der einzelnen Ionen erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-18 aufgeführt.

Ionen	$A / \text{\AA}^2$	$V / \text{\AA}^3$
[EMIM] ⁺	161,0	154,3
[PMIM] ⁺	180,9	176,2
[BMIM] ⁺	200,6	199,9
[TEA] ⁺	187,0	203,3
I ⁻	67,6	52,3
[DCA] ⁻	101,9	82,6
[NTf ₂] ⁻	204,3	222,2
[BF ₄] ⁻	90,6	72,9
[BF ₂ Ox] ⁻	131,6	119,2
[BF ₂ Ma] ⁻	147,3	138,1
[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	182,4	176,4
[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	216,6	223,6

Tab. 5-18: Oberfläche und Volumen der IL-Anionen und -Kationen

Durch Addition der einzelnen Ionen-Volumina V' einer IL und Multiplikation mit der Avogadrokonstante N_A kann man daraus das Molvolumen V_m^{COSMO} der IL abschätzen, und daraus unter Berücksichtigung der Molmasse die Dichte ρ^{COSMO} .

$$V_m^{COSMO} = (V'_{Anion} + V'_{Kation}) \cdot N_A \quad (5.31)$$

$$\rho^{COSMO} = \frac{M}{V_m^{COSMO}} \quad (5.32)$$

Der Vollständigkeit halber sind in Tab. 5-19 die Ergebnisse aufgeführt, und ein Vergleich der abgeschätzten Dichte mit der bei 25 °C gemessenen. Die berechneten Dichten sind im Mittel um etwa 15 ± 3 % zu hoch. Vergleicht man mit den zum Glaspunkt T_g extrapolierten Dichten, so sind diese nur noch etwa 7 % zu hoch.

Ionic Liquid	V_m^{COSMO}	ρ^{COSMO}	$\frac{\rho^{COSMO}}{\rho(25^\circ C)}$	$\frac{\rho^{COSMO}}{\rho(T_G)}$
	[cm ³ ·mol ⁻¹]	[g·cm ⁻³]	-	-
[EMIM][BF ₄]	136,82	1,447	1,123	1,051
[BMIM][BF ₄]	164,28	1,376	1,144	1,074
[EMIM][DCA]	142,66	1,242	1,128	1,056
[EMIM][NTf ₂]	226,73	1,726	1,136	1,050
[PMIM]I	137,60	1,832	1,183	1,032
[EMIM][BF ₂ Ox]	164,70	1,506	1,126	1,053
[BMIM][BF ₂ Ox]	192,16	1,438	1,143	1,072
[EMIM][BF ₂ Ma]	176,08	1,488	1,118	1,059
[BMIM][BF ₂ Ma]	203,54	1,425	1,133	1,072
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	199,15	1,441	1,174	1,109
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	226,61	1,351	1,151	1,089
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	228,66	1,300	1,146	1,079
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	227,57	1,696	1,188	1,090
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	255,03	1,624	1,197	1,099
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	257,08	1,576	1,195	1,102

Tab. 5-19: Vergleich der aus den berechneten Molvolumina berechneten Dichten der ILs mit den bei 25 °C gemessenen und den für T_G (DSC-Glaspunkt) extrapolierten Dichten.

Dafür, dass die Ionen einzeln im Vakuum berechnet wurden und die Ionengrößen in *COSMOthermX* aus angepassten Van-der-Waals-Radien abgeschätzt werden, ist die Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Werten nicht schlecht, und die Schwankung der Abweichung ist sogar ziemlich gering.ⁱ

Die Abbildungen auf den folgenden Seiten zeigen die Sigmaprofile und die graphische Darstellung der Partialladungsdichte auf der Oberfläche der Ionen der untersuchten ILs. Anhand dessen werden die experimentell beobachteten Eigenschaften der ILs qualitativ verdeutlicht und erläutert. Einige zusätzliche Informationen finden sich im Anhang 7.8.

Zusätzlich zu den Erläuterungen muss bedacht werden, das besonders bei den [BF₂(TFA)₂]- und [BF₂(Ac)₂]-ILs durch die Produktverteilung Anionengemische vorliegen, was die Eigenschaften beeinflussen kann, z. B. insbesondere als Beitrag zur Schmelzpunktniedrigung.

ⁱ *COSMOthermX* kann die Dichte von Reinstoffen ebenfalls mit QSAR-Methoden berechnen. Da die IL aber aus Kation und Anion besteht, muss sie dazu aus dem Anion und Kation kombiniert werden. Die Abweichung der damit erhaltenen Dichten von den gemessenen ist vergleichbar zu der einfachen Abschätzung hier, allerdings ist die Streuung sogar merklich größer.

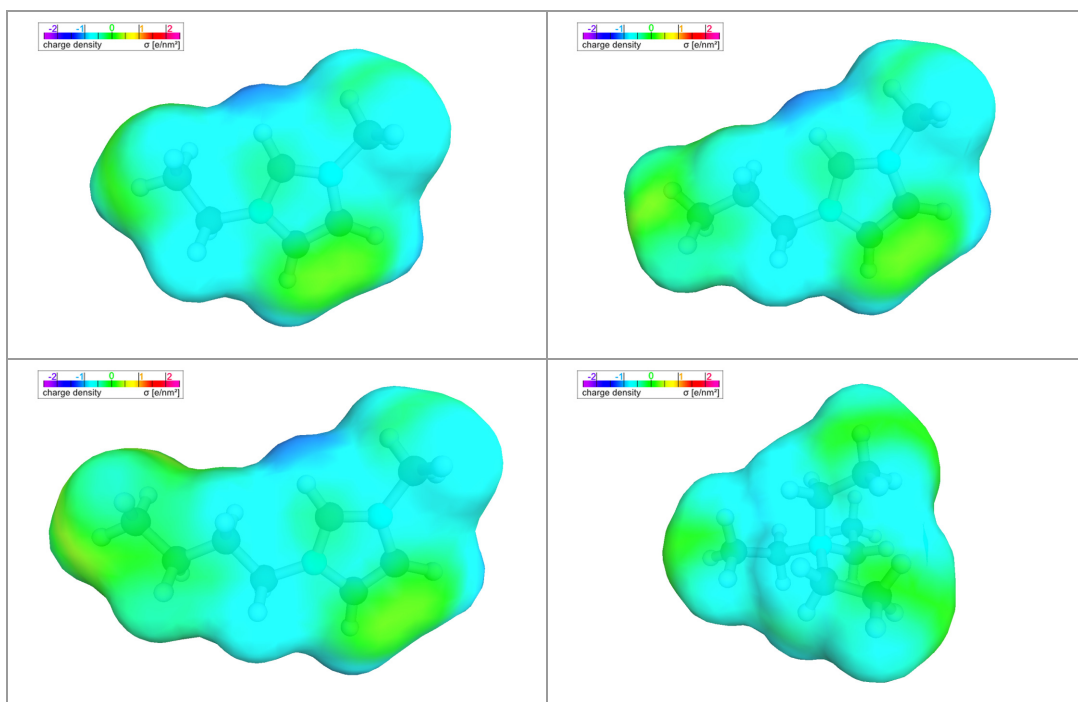


Abb. 5-61: Plots der Oberflächenladungsdichte von [EMIM]⁺ (oben links), [PMIM]⁺ (oben rechts), [BMIM]⁺ (unten links) und [TEA]⁺ (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!

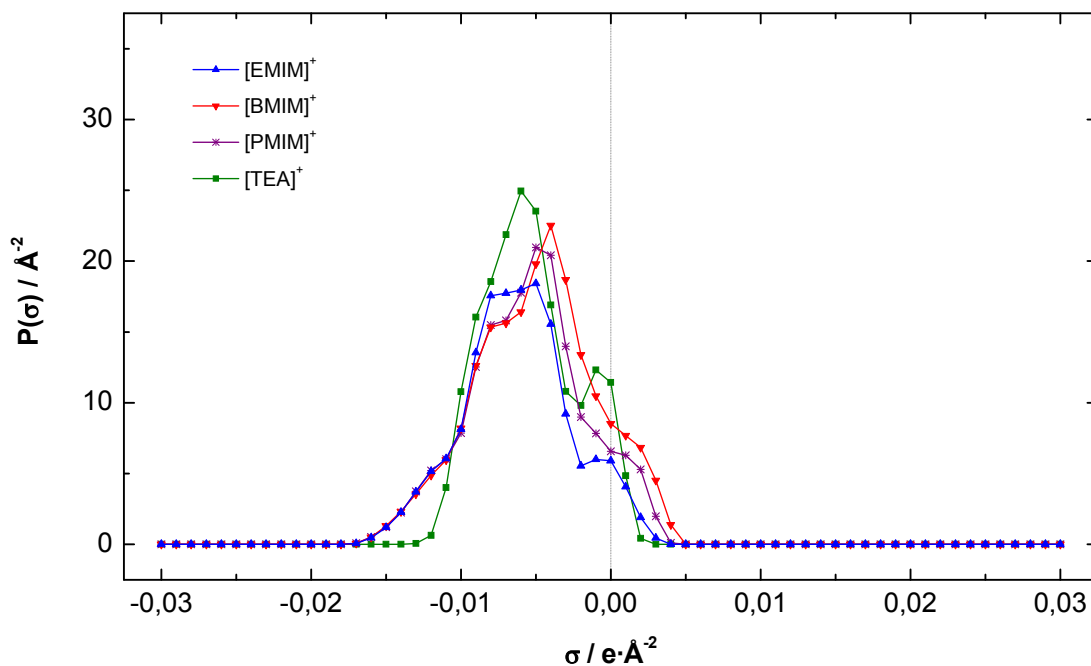


Abb. 5-62: Sigmaprofile der Kationen [EMIM]⁺, [BMIM]⁺, [PMIM]⁺ und [TEA]⁺.

Die Ladung ist jeweils ziemlich gleichmäßig über die Kationen verteilt, die größte Partialladung trägt das H-Atom an C₂-Position der Imidazolium-Kationen. Dieses H-Atom bildet in ILs bekanntlich auch am besten H-Brücken aus, im Gegensatz zur Situation beim [TEA]⁺. Die Ionen unterscheiden sich sonst elektronisch wenig. Größe und Sterik spielen für Eigenschaften wie Schmelzpunkt oder Viskosität also eine wichtige Rolle.

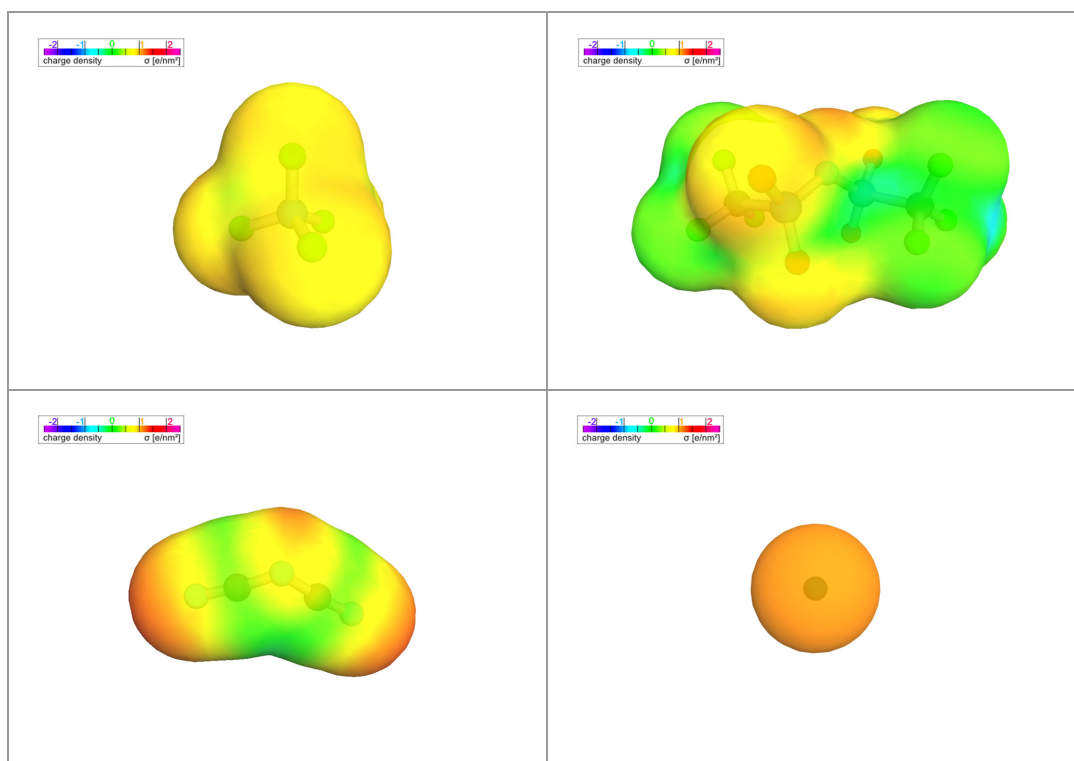


Abb. 5-63: Plots der Oberflächenladungsdichte von $[\text{BF}_4]^-$ (oben links), $[\text{NTf}_2]^-$ (oben rechts), $[\text{DCA}]^-$ (unten links) und I^- (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!

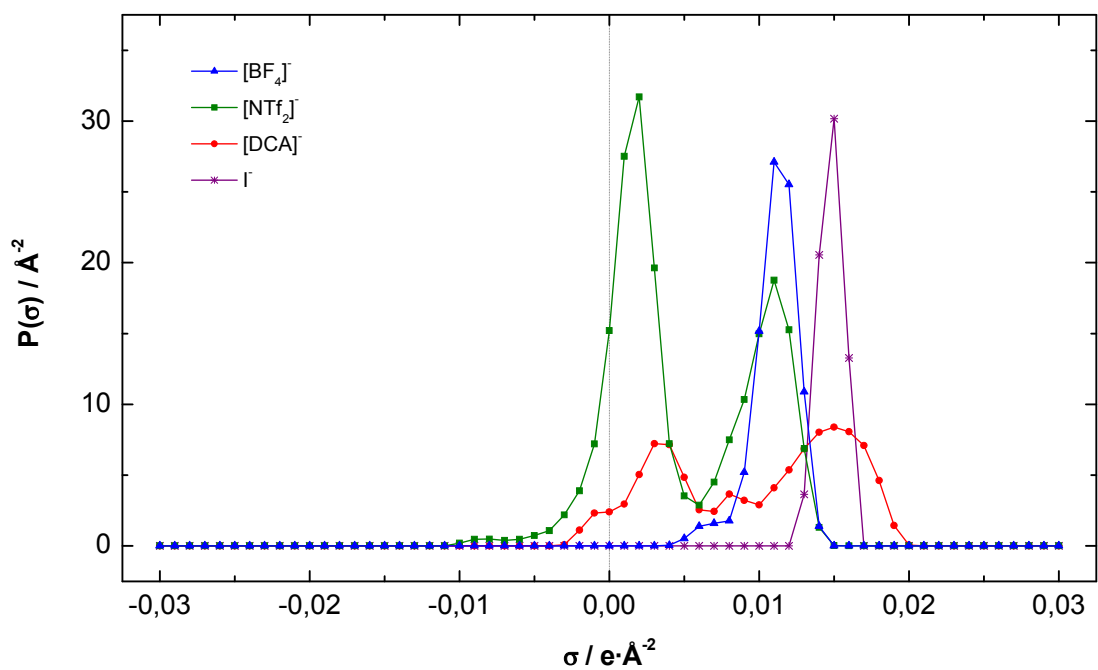


Abb. 5-64: Sigmaprofile der Anionen $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{DCA}]^-$ und I^- .

Die gezeigten klassischen IL-Anionen zeigen alle sehr unterschiedliche Sigmaprofile. Bei Iodid und Tetrafluoroborat erstreckt sich σ_i nur über einen relativ schmalen Wertebereich. Iodid kann mit σ_i im Bereich von $1,5 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$ schon relativ gut H-Brücken ausbilden, hat daher relativ starke WW. Dies führt zu vergleichsweise hohen Schmelzpunkten und Viskositäten. Das Iodid ist zudem ein ziemlich weiches, polarisierbares Anion, was den WW mit den Kationen zugute kommt, zumal mit dem vergleichsweise kleinen sphärischen Ion ein enger Kontakt und eine gute Packung möglich sind.ⁱ

Das Tetrafluoroborat mit seinen geringeren σ_i -Werten (im Bereich $1,1 - 1,2 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$) ist prinzipiell schon weniger geneigt, H-Brücken zu bilden. Die schlechtere Polarisierbarkeit (F an der Oberfläche) trägt ebenfalls zu den geringeren WW in den $[\text{BF}_4]$ -ILs bei. Dies führt mit der wenig anspruchsvollen Sterik z. B. zu deren relativ geringen Viskosität.

Das Dicyanamid hat eine relativ breite Partialladungsverteilung. Bemerkenswert sind die teils hohen Werte von σ_i bis knapp $2,0 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$. Dies erklärt die guten Donoreigenschaften des Dicyanamids, einige $[\text{DCA}]$ -ILs sind z. B. als Lösungsmittel für Cellulose geeignet. Die niedrige Viskosität der $[\text{DCA}]$ -ILs ist daher nicht so leicht erklärbar, da man für die Anionen-Fragmente mit hohem σ_i stärkere WW erwarten würde. Die gute Ladungsdelokalisierung, die Geometrie des $[\text{DCA}]$ s sowie die alternierende Verteilung der Partialladungen führen hier wohl dennoch zu einer niedrigen Viskosität.

Das Bis(trifluorsulfonyl)imid hat zwei $P_i(\sigma)$ -Maxima in der Partialladungsdichteverteilung. Eines befindet sich wie beim $[\text{BF}_4]^-$ bei $1,1 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$, das zweite größere bei $0,2 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$. Ein großer Teil des Anions ist damit oberflächlich nahezu ungeladen, da die Ladung gut über das komplette Molekül verteilt wird. Dies erklärt den unpolaren, hydrophoben Charakter der $[\text{NTf}_2]$ -ILs, denn diese Bereiche erfahren mit Wasser hydrophobe Wechselwirkungen. Die hydrophoben Bereiche des Anions bilden auch weniger anziehende Wechselwirkungen zum Kation, was zu den relativ geringen Viskositäten der $[\text{NTf}_2]$ -ILs beiträgt. Die niedrigen Schmelzpunkte sind damit ebenfalls erklärbar.

ⁱ Noch schlechter ist die Situation beim Bromid (σ im Bereich von $1,7 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$) und erst recht beim noch kleineren Chlorid (σ im Bereich von $1,9 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$). Entsprechend wenig geeignet für ILs sind diese Anionen. Hexafluorophosphat (σ im Bereich von $0,9 - 1,0 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$) ist dagegen „besser“ als Tetrafluoroborat.

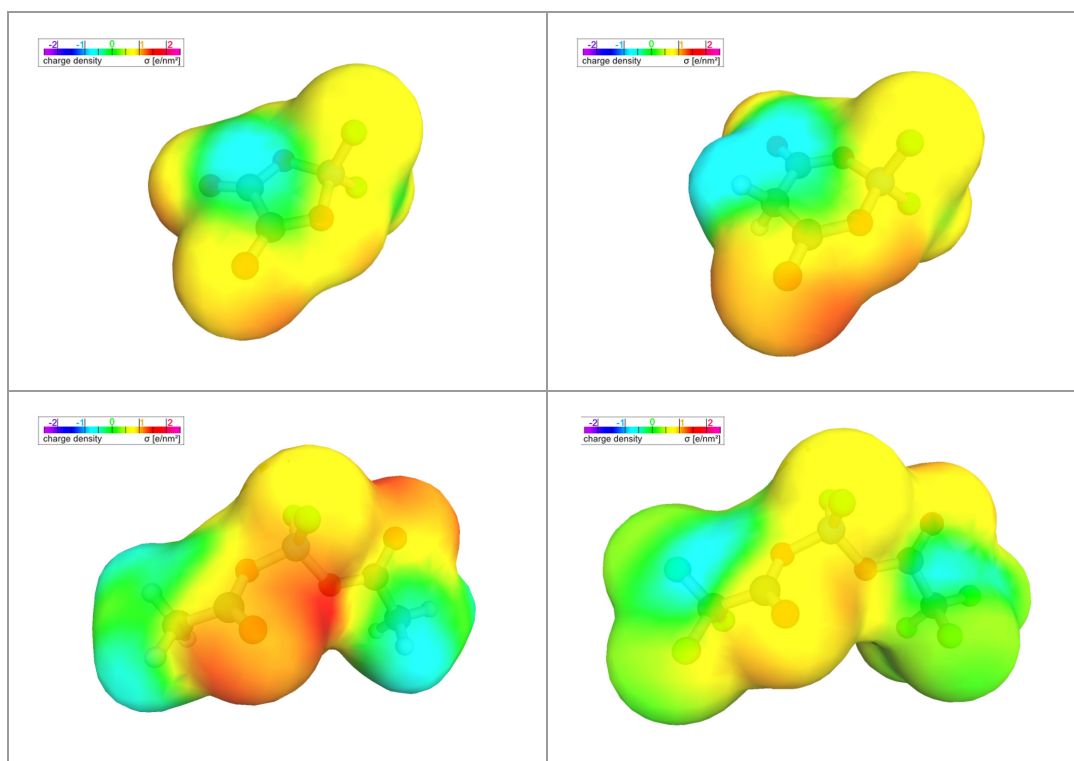


Abb. 5-65: Oberflächenladungsdichten von $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ (oben links), $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ (oben rechts), $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ (unten links), $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!

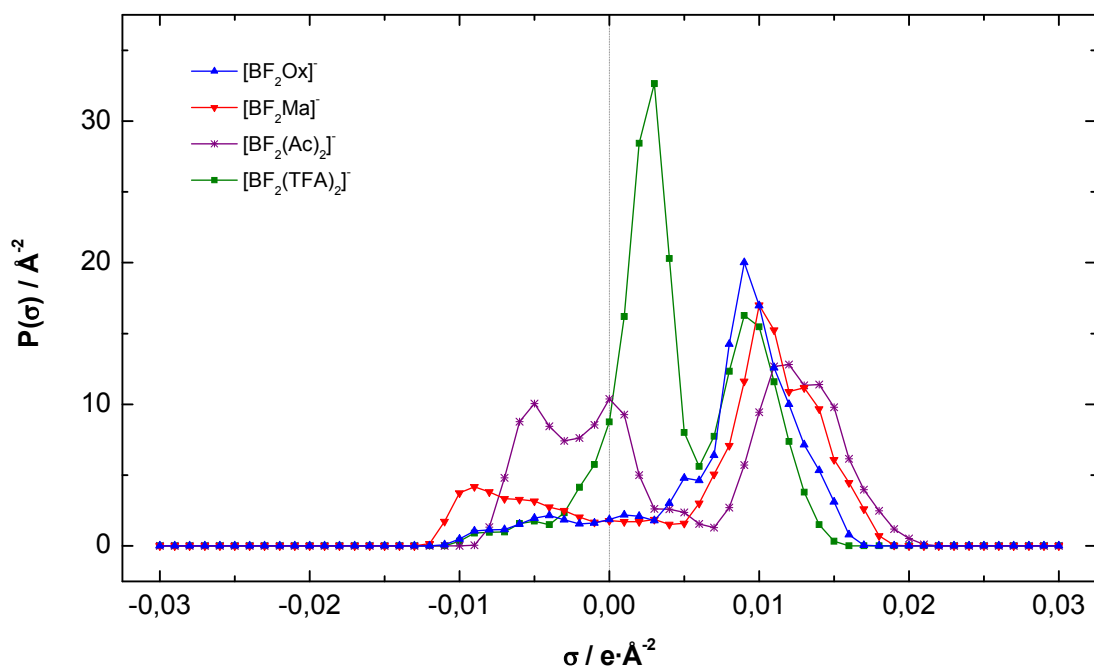


Abb. 5-66: Sigmaprofile der Anionen $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$, $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{Ac})]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$.

Die gemischten Fluoroborat-Anionen zeigen ein vielseitiges Bild. Die Lage der σ_i -Häufigkeitsmaxima (Maxima von $P_i(\sigma)$) sowie auch der Maximalwerte für σ_i selbst folgen dem Trend der pks-Werte der Liganden (siehe Tab. 3-3). Der damit zu erwartende Trend der Effektivität der Ladungsdelokalisation in den Anionen wird damit bestätigt.

Auffallend ist die große Ähnlichkeit von $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ und $[\text{NTf}_2]^-$. Die strukturelle Ähnlichkeit spiegelt sich auch im sehr ähnlichen Sigmaprofil wider.ⁱ Es hat von den gemischten Fluoroboraten im Mittel die niedrigsten Partialladungsdichten ($\sigma_i < 1,5 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$, $P_i(\sigma)$ -Maxima bei $0,9 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$ und $0,3 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$), da die Ladung gut über das Anion delokalisiert ist. Dazu kommt, dass durch die Fluoratome das Anion insgesamt weniger polarisierbar ist. Da schließlich auch die Geometrie der Anionen vergleichbar ist, kann man erwarten, dass die Eigenschaften der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ - und $[\text{NTf}_2]^-$ -ILs ähnlich sind. Genau das wird auch experimentell bestätigt: Die $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ -ILs besitzen wie die $[\text{NTf}_2]^-$ -ILs eine niedrige Viskosität und hohe Leitfähigkeit. Sie sind zudem stark hydrophob und daher mit Wasser wie die entsprechenden $[\text{NTf}_2]^-$ -ILs nicht mischbar. Die $[\text{EMIM}]/[\text{BMIM}]$ -ILs haben auch ähnliche Schmelz- bzw. Glaspunkte.ⁱⁱ

Der Unterschied zwischen $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ ist offensichtlich. Durch die fehlenden Fluoratome ist die negative Ladung beim $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ deutlich schlechter delokalisiert als beim $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$. Dadurch konzentriert sie sich auf die Carbonyl-Sauerstoffatome der Acetat-Reste, die dadurch stärkere H-Brücken bilden können. Im Sigmaprofil ist dies an den teilweise hohen σ_i -Werten (bis zu $2 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$) erkennbar. Die CH_3 -Reste der Acetate sind dagegen sogar positiv polarisiert. Aufgrund der hohen Ionenstärke in ILs spielt auch die WW der gleichgeladenen Ionen untereinander eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Durch den dipolaren Charakter ist somit zumindest eine teilweise stärker anziehende WW-Komponente zwischen den Anionen denkbar. Diese Unterschiede führen zu den beobachteten Eigenschaften der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ -ILs (deutlich höhere Viskosität und niedrigere Leitfähigkeit, höhere Glaspunkte, mit Wasser mischbar).

Eine ähnliche Tendenz ist bei den $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$ -ILs zu sehen. Die H-Atome der CH_2 -Gruppe sind deutlich positiv, die Carbonyl-Sauerstoff-Atome negativ polarisiert. Das für das $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$ Gesagte gilt hier analog, die Konsequenzen für die IL-Eigenschaften sind ähnlich. Dazu kommt die geringere, kompaktere Anionengröße, die besonders mit $[\text{TEA}]^+$ offensichtlich eine bessere Packung erlaubt, daher ist $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$ bei RT fest.

ⁱ Für einen Vergleich, auch mit dem ähnlichen $[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$ -Anion, siehe Anhang 7.8.

ⁱⁱ Der Schmelzpunkt von $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ (25°C) ist sogar geringer als der von $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ (103°C ^[43]). Ursache dafür könnte das vorliegende Anionengemisch sein, das die Kristallstruktur stört.

Eine Substitution der H-Atome durch Fluor müsste demnach einen deutlichen positiven Einfluss auf die Malonatoborat-IL-Eigenschaften haben. Aufgrund der schlechten kommerziellen Verfügbarkeit bzw. synthetischen Zugänglichkeit der Difluormalonsäure konnten diesbezügliche Pläne im Rahmen dieser Arbeit aber nicht mehr realisiert werden.

Das $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ schließlich ist strukturell wie auch vom Sigmaprofil am ehesten noch mit dem Tetrafluoroborat vergleichbar. Es hat von den betrachteten gemischten Fluoroboraten mit fluorfreien organischen Liganden die niedrigsten absoluten σ_i -Werte, es treten also keine „Partialladungsspitzen“ auf. Dies gilt auch im Vergleich zum Bis(oxalato)borat $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$ und Bis(malonato)borat $[\text{B}(\text{Ma})_2]^-$, siehe Anhang 7.8, was neben der geringeren Symmetrie die niedrigeren Schmelzpunkte erklären kann

Das $P_i(\sigma)$ -Maximum von $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ liegt bei einem geringeren σ_i als das von $[\text{BF}_4]^-$, allerdings ist es dafür breiter. Ursache ist die größere Fläche, auf der die Ladung verteilt wird, die Verteilung ist aufgrund der unterschiedlichen Polarität aber unregelmäßiger. $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ zeigen daher bei 25 °C relativ ähnliche Viskositäten und Leitfähigkeiten wie $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Die Glas- und Schmelzpunkte liegen etwas höher. Ganz anders sind die Verhältnisse beim Vergleich der Schmelzpunkte von $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ (> 350 °C) und $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ (33 °C). Dies zeigt, dass in diesem Fall die geringere Symmetrie und die damit wohl verbundene schlechtere Packung im Kristall zu der deutlichen Schmelzpunktverringerung führt. Bei den $[\text{EMIM}]/[\text{BMIM}]$ -ILs ist dieser Effekt dagegen nicht mehr entscheidend, da hier schon die Kationen eine unsymmetrische Struktur haben.

6 ZUSAMMENFASSUNG

6.1 Zielsetzung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat die Synthese und Charakterisierung verschiedener Ionischer Flüssigkeiten zum Thema. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt: Ein Reihe von bereits bekannten ILs, insbesondere [PMIM]I, [EMIM][BF₄], [BMIM][BF₄], [EMIM][DCA] und [EMIM][NTf₂] (vgl. Kap. 4.2) wurden im Rahmen des BMBF-Netzwerk-Forschungsprojektes „Entwicklung von Systemkomponenten für langzeitstabile Farbstoffsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad“ hergestellt und charakterisiert. Diese ILs wurden vorwiegend in Zusammenarbeit mit Wachter^[44] und Zistler^[45] zur Untersuchung deren möglicher Anwendung in Farbstoffsolarzellen eingesetzt.

Gleichzeitig dienten die Tetrafluoroborat-Salze als Edukte für das Hauptthema der Arbeit, die Synthese und Charakterisierung von neuen Ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von gemischten Fluoroborat-Anionen. Diese Arbeit fand im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojektes „Ionic Liquids“ (SPP 1191) statt. Dazu sollten verschiedene neue ILs mit diesen Anionen hergestellt und in ihren Eigenschaften charakterisiert werden.

Die vor Beginn der Arbeiten literaturbekannten Synthesemethoden für Salze mit gemischten Fluoroborat-Anionen (vgl. Kap. 4.3.1) brachten durchweg Reinheitsprobleme mit sich, was besonders bei der Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten nachteilig ist, da deren nachträgliche Aufreinigung teilweise nur sehr schwierig möglich ist. Daher wurde als eine wichtige Voraussetzung für den Erfolg der Arbeiten eine Verbesserung der Synthese der Fluoroborat-Anionen identifiziert. Die Methode sollte praktikabel und vielseitig anwendbar sein und Verunreinigungen (speziell Chlorid, das für die meisten elektrochemischen Anwendungen abträglich ist) vermeiden.

Neben dem Aspekt der Grundlagenforschung wurde die mögliche elektrochemische Anwendung dieser ILs, insbesondere als Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren, bzw. in Form der Lithiumsalze für Lithium-Ionen-Batterien, als Fernziel verfolgt.

6.2 Die wichtigsten Ergebnisse im Überblick

Klassische ILs

Die Resultate der Charakterisierung der Standard-ILs [EMIM][BF₄], [BMIM][BF₄], [EMIM][DCA], [EMIM][NTf₂] und [PMIM]I sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Ionic Liquid	[EMIM]- [BF₄]	[BMIM]- [BF₄]	[EMIM]- [DCA]	[EMIM]- [NTf₂]	[PMIM]I
Molmasse	197,97	226,02	177,21	391,31	252,10
Dichte bei 25 °C / g·cm⁻³	1,289	1,202	1,101	1,519	1,549
Molvolumen bei 25 °C / cm³·mol⁻¹	153,6	188,0	161,0	257,6	162,7
Glaspunkt (Schmelzpunkt) / °C	-93 (+14)	-84	-93	(-10)	-61
Zersetzungstemperatur TGA / °C	450	439	313	463	297
Viskosität bei 25 °C / mPa·s	36,2	107,6	14,5	32,6	-
Spez. Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm⁻¹	15,73	3,59	29,28	9,21	0,619
Stärkeparameter (Fragilität)	4,5 (142)	5,8 (119)	3,1 (196)	4,9 (155)	-
Spannungsfenster an Platin / V	4,1	4,1	3,1	4,2	1,7
Chloridgehalt / ppm	26	20	≈ 900	-	-
Wassergehalt / ppm	23	39	20	23	57
Wassermischbarkeit bei RT	ja	begrenzt	ja	nein	ja

Tab. 6-1: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der synthetisierten klassischen RTILs.

Alle ILs konnten in sehr guter Reinheit hergestellt werden (niedriger Wasser- und Halogenidgehalt, farblos bzw. im Falle des [PMIM]I nur leicht gelb).

Die Ergebnisse zu den Untersuchungen bezüglich der Anwendung von Ionischen Flüssigkeiten für Farbstoffsolarzellen sind im Rahmen zweier Dissertationen^[44,45] und einer Reihe von Publikationen (siehe Kap. 6.3) dargestellt worden. Die beiden wichtigsten Resultate waren:

- Damit der Wirkungsgrad der Farbstoffsolarzellen nicht durch den Triiodid-Transport limitiert wird, ist es nötig, das als Iodid-Quelle genutzte relativ hochviskose [PMIM]I mit geeigneten niedrigviskosen Träger-ILs zu mischen, um die Viskosität zu reduzieren. Dazu sind die ILs unterschiedlich gut geeignet ([EMIM][DCA] > [EMIM][NTf₂] > [EMIM][BF₄]), je nach Anwendungsfall.

- In Iodid-Triiodid-haltigen ILs kommt es zu einer Entkopplung der Triiodid-Diffusion von der Viskosität; die Walden-Regel wird hier verletzt. Aufgrund der hohen Ionenstärke der ILs ist nämlich auch ein Elektronen-Austausch-Transportmechanismus vergleichbar zum Grotthuss-Mechanismus für die Bewegung von Protonen bzw. Hydroxid in Wasser möglich, vgl. Abb. 6-1.

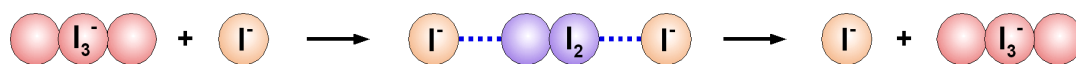


Abb. 6-1: Austauschmechanismus für den Transport von Triiodid in Iodid/Triiodid-haltigen ILs.

Synthese der ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen

Für Salze mit gemischten Fluoroborat-Anionen wurde im Rahmen der Arbeit ein neues, vielseitig anwendbares Syntheseverfahren entwickelt.^[243,244] Es hat gegenüber den bisher bekannten Methoden den Vorteil, dass damit die gewünschten ILs in höherer Reinheit und insbesondere chlorid- und bromidfrei dargestellt werden können.

Das in folgender Abbildung skizzierte Verfahren ermöglicht die Bildung der gemischten Fluoroborat-Anionen aus den entsprechenden Tetrafluoroborat-Salzen und den Trimethylsilylestern der einzuführenden Liganden. Die Synthese erfolgt unter milden Bedingungen (säurefrei) in praktisch quantitativer Ausbeute und ist einfach durchführbar.

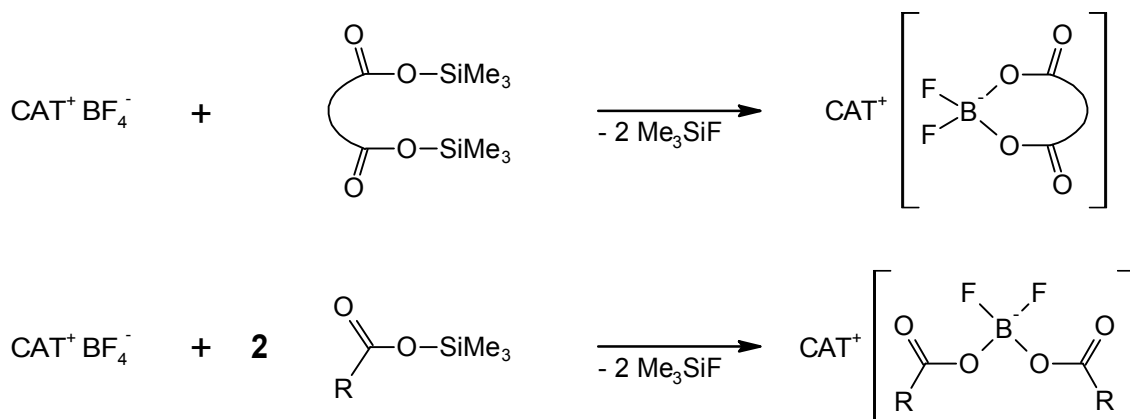


Abb. 6-2: Allgemeines Schema der neuen Synthesemethode zur Herstellung gemischter Fluoroborat-Anionen mit dem Kation CAT⁺ durch Reaktion von Trimethylsilylestern mit Tetrafluoroborat-Salzen. Oben: Zweizähliger Ligand, unten: Einzähliger Ligand.

Nach Entwicklung der neuen Synthesemethode wurde dann eine Reihe von ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen mit einzähligen (Acetat bzw. Trifluoracetat) und zweizähligen (Oxalat bzw. Malonat) Liganden hergestellt. Die ILs wurden alle in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten, mit unterschiedlichen Anionen-Produktverteilungen.

Von den ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen wurden neun Salze zum ersten Mal überhaupt beschrieben und charakterisiert.ⁱ Diese sind im Einzelnen:

- [EMIM][BF₂Ma], [BMIM][BF₂Ma], [TEA][BF₂Ma]
- [EMIM][BF₂(Ac)₂], [BMIM][BF₂(Ac)₂], [TEA][BF₂(Ac)₂]
- [EMIM][BF₂(TFA)₂], [BMIM][BF₂(TFA)₂], [TEA][BF₂(TFA)₂]

Die ILs [EMIM][BF₂Ox], [BMIM][BF₂Ox] und [TEA][BF₂Ox] wurden unter Mitwirkung des Autors schon in Ref. ^[99-101] beschrieben. Die Synthese erfolgte allerdings noch nicht nach dem hier nun verwendeten verbesserten Herstellungs-Verfahren.

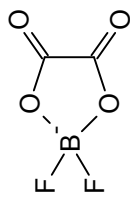
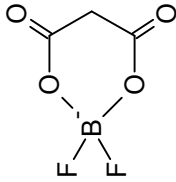
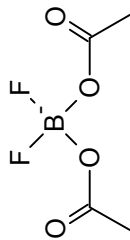
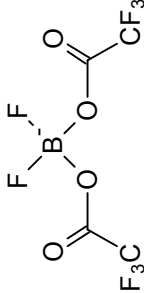
Die erhaltenen Produktverteilungen für die Anionen sind in Tab. 6-2 aufgeführt. Der Fünfring mit dem stärker elektronenziehenden Oxalatrest ist für das Difluoro-Chelatoborat offensichtlich günstiger als der Sechsring mit dem Malonatrest. Bei den einzähnigen Liganden folgt die Produktverteilung keiner statistischen Liganden-Verteilung, stattdessen sind die einzelnen Spezies unterschiedlich bevorzugt. Der Anteil an [BF₂(X)₂]⁻ steigt mit zunehmender elektronenziehender Wirkung des X in der Reihe Acetat (46 %), Trifluoracetat (57 %) und Triflat (84 %) (nicht in Tab. 6-2). [BF₃X]⁻ ist jeweils stärker vertreten als [BFX₃]⁻, der Gehalt an [BF₄]⁻ nimmt mit elektronenziehenderem X ab.

Eigenschaften der ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen

Alle hergestellten ILs wurden umfassend charakterisiert (vgl. Tab. 6-1 und Tab. 6-2), und zwar durch thermische Analysen (Glasübergangstemperaturen, Schmelzpunkte, Zersetzungstemperaturen), physikalisch-chemische Messungen (Dichte, Leitfähigkeit, Viskosität) und der Untersuchung grundlegender chemischer Eigenschaften (Anionen-Produktverteilung, Hydrolyseverhalten, elektrochemische Stabilität).

Die thermische Stabilität (TGA-Messungen) der ILs ist je nach Anion unterschiedlich gut. Bei den gemischten Fluoroborat-ILs weisen die Difluoro-mono(malonato)borate die geringste Stabilität auf, sie zersetzen sich schon bei etwa 200 °C, während die stabilsten ILs die Difluoro-mono(oxalato)borate sind (Zersetzung bei etwa 300 °C). [EMIM][BF₂Ma] und [BMIM][BF₂Ma] waren auch die einzigen ILs, die sich bei Lagerung bei 60 °C allmählich zersetzten. Die meisten klassischen ILs weisen eine höhere thermische Stabilität auf, von etwa 300 °C ([PMIM][I]) bis ca. 460 °C ([EMIM][NTf₂]).

ⁱ Diese Aussagen basieren auf Recherchen mit *SciFinder Scholar 2007* zum Stichtag 01.04.2009 und erfolgen nach bestem Wissen. Dazu wurde nach den Strukturformeln der erwähnten Anionen gesucht. Patentschriften wurden dafür nicht berücksichtigt, sie befassen sich ganz überwiegend mit Li[BF₂Ox].

Anionen der RTILs										
Anionen-Akronym	[BF ₂ Ox] [−]	[BF ₂ Ma] [−]	[BF ₂ (Ac) ₂] [−]	[BF ₂ (TFA) ₂] [−]						
Anionen-Produktverteilung (gemittelt)	98 – 99 % [BF ₂ Ox] [−] (1 % [B(Ox) ₂] [−] , 1 % [BF ₄] [−])	85 – 90 % [BF ₂ Ma] [−] (5-7 % [B(Ma) ₂] [−] , 5-7 % [BF ₄] [−])	46 % [BF ₂ (Ac) ₂] [−] , 32 % [BF ₃ Ac] [−] , 17 % [BF(Ac) ₃] [−] , 5 % [BF ₄] [−]	57 % [BF ₂ (TFA) ₂] [−] , 27 % [BF ₃ TFA] [−] , 15 % [BF(TFA) ₃] [−] , 1 % [BF ₄] [−]						
Kationen der RTILs	[EMIM] ⁺	[BMIM] ⁺	[EMIM] ⁺	[BMIM] ⁺	[TEA] ⁺					
Molmasse / g·mol ^{−1}	247,99	276,40	262,02	290,07	287,06	306,11	297,15	386,00	414,06	405,09
Dichte bei 25 °C / g·cm ^{−3}	1,337	1,259	1,331	1,258	1,228	1,174	1,134	1,428	1,357	1,319
Molvolumen bei 25 °C / cm ³ ·mol ^{−1}	185,5	219,6	196,9	230,5	233,7	260,8	262,0	270,3	305,2	307,1
Glaspunkt (Schmelzpunkt) / °C	−64 (+22)	−65 (+6)	−61	−61	−67	−66	−71	−85	−84	−87 (+25)
Zersetzungstemperatur TGA / °C	297	292	202	202	267	262	229	238	237	248
Viskosität bei 25 °C / mPa·s	61,9	97,9	113,0	190,9 ^b	138,9	244,7 ^b	223,1 ^b	19,6	29,7	47,3
Spez. Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm ^{−1}	6,619	2,976	3,456	1,886	2,539	0,9661	1,167	11,170	5,439	4,341
Stärkeparameter (Fragilität)	3,3 (189)	3,9 (165)	3,4 (183)	4,1 (159)	4,8 (140)	5,3 (130)	5,8 (121)	3,3 (187)	3,9 (163)	4,6 (141)
Spannungsfenster an Platin / V	4,6	4,5	-	-	4,1	4,2	-	4,2	4,2	-
Wassergehalt / ppm	156	159	94	101	322	310	278	-	-	-
Wassermischbarkeit bei RT	ja	begrenzt	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein
Halbwertszeit d. Anions in H ₂ O / min	162 ^c	-	11300 ^c	-	20,6 ^c	-	-	-	-	-

Tab. 6-2: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der synthetisierten RTILs mit gemischten Fluorborat-Anionen. ^a: bei 40 °C. ^b: aus Leitfähigkeitsdaten extrapoliert. ^c: Aus den NMR-Messungen der [EMIM]-Salze. Wert nach den Leitfähigkeitsmessungen in etwa übertragbar auf die ILs mit [BMIM]⁺ und [TEA]⁺.

Die Anionen sind unterschiedlich hydrolysestabil. Die Hydrolysereaktion kann in verdünnter wässriger Lösung als Reaktion pseudo-erster Ordnung betrachtet werden, wie ^{11}B -NMR-Messungen zeigten. Deren Auswertung ergab bei RT folgende Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für die Anionen in Wasser: $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$: 21 min, $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$: 2,7 h, $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$: 188 h. $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ konnte aufgrund der Unmischbarkeit mit Wasser nicht genauer untersucht werden, anhand der Leitfähigkeitsmessungen ist aber von einer sehr raschen Reaktion auszugehen. Die Hydrolyse der Fluoroborate ist bei den einzähnigen Liganden erwartungsgemäß schneller als bei den zweizähnigen Liganden und auch jeweils schneller bei den acideren Liganden.

Die physikalisch-chemischen Messungen wurden temperaturabhängig durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der IL-Dichten ist im Messbereich 25 – 60 °C erwartungsgemäß nahezu linear, mit einer quadratischen Fit-Gleichung konnten daraus die Werte bei nicht gemessenen Temperaturen extrapoliert werden. Aus den Dichtemessungen ist das Molvolumen und der thermische Ausdehnungskoeffizient erhältlich.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und Leitfähigkeit der ILs lässt sich mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (6.1) beschreiben, der Arrhenius-Ansatz ist dagegen nicht anwendbar.

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right] \quad (6.1)$$

Aus den nichtlinearen VFT-Fits der Messwerte wurde der ideale Glaspunkt T_0 und die „Stärke“ D der ILs bestimmt. Mit den Glaspunkten T_G aus den DSC-Messungen wurde damit die „Fragilität“ m der ILs bestimmt.

$$m = \frac{D \cdot T_0}{\ln 10} \cdot \frac{T_G}{(T_G - T_0)^2} \quad (6.2)$$

D liegt im Bereich von 3,1 – 5,8 und m im Bereich von 119 – 196. Die ILs sind damit alle als sehr fragil zu klassifizieren – erwartungsgemäß aufgrund der sehr starken Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten.

Mit den Messdaten wurde die Korrelation zwischen Viskosität η und molarer Leitfähigkeit Λ gemäß der erweiterten Walden-Regel (6.3) untersucht.

$$\Lambda \cdot \eta^\alpha = w = \text{konstant} \quad (6.3)$$

Für alle untersuchten ILs gemittelt ist $\alpha = 0,92 \pm 0,03$ und $\log w = -0,142 \pm 0,127$. Mit den genauen Werten für α und $\log w$ kann die aufwändiger zu messende Viskosität aus Leitfähigkeitsdaten errechnet werden. Eine Korrelation von α oder $\log w$ mit anderen IL-Eigenschaften konnte dagegen nicht gefunden werden.

Die Viskositäten der ILs sind entsprechend der bekannten qualitativen Trends und auch anhand der COSMO-RS-Rechnungen erklärbar. So sind sie für das größere [BMIM]⁺ als Kation jeweils höher als für [EMIM]⁺ und nehmen für die vergleichbaren Anionen mit nicht-fluorierten Liganden entsprechend deren Größe in der Reihe [BF₂Ox]⁻ < [BF₂Ma]⁻ < [BF₂(Ac)₂]⁻ zu. Die [BF₂(TFA)₂]-ILs hingegen sind deutlich niedrigviskoser, der positive Einfluss der Fluoratome ist im Vergleich zum [BF₂(Ac)₂]⁻ offensichtlich.

Die starke strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Difluoro-bis(trifluoracetato)borat [BF₂(TFA)₂]⁻ und dem Bis(trifluormethylsulfonyl)amid [NTf₂]⁻ spiegelt sich in den generell ähnlichen physikochemischen Eigenschaften wider (niedrige Viskosität, niedriger Schmelz-/Glaspunkt, hohe Dichte, hydrophob und mit Wasser unmischbar).

Die CV-Messungen zeigen, dass alle ILs in Bezug auf Chlorid elektrochemisch rein sind, wie für das neue Syntheseverfahren erwartet. Für die Imidazolium-ILs ergab sich jeweils ein Spannungsfenster von ca. 4,2 V (Ausnahme: [BF₂Ox]-ILs mit etwa 4,5 V).

Bewertung und Ausblick

Die hier vorgestellten ILs sind – wie alle Borat-basierten ILs – nicht hydrolysestabil. Für einige angedachte Anwendungen (Doppelschichtkondensatoren und Lithium-Ionen-Batterien) ist dies jedoch unerheblich, da dabei ohnehin strikt wasserfrei gearbeitet werden muss. Lithium-difluoro-mono(oxalato)borat ist ein sehr vielversprechendes Elektrolytsalz für Lithium-Ionen-Batterien (vgl. Kap. 2.4), weiterführende Untersuchungen dazu sind im Moment in Arbeit. Aussagen zur Eignung der übrigen Salze in Lösungen als Doppelschichtkondensatoren-Elektrolyte bedürfen dagegen erst weiterer Untersuchungen, z. B. Kondensatoren-Zyklisierungen und genauere Bestimmung der elektrochemischen Stabilität an relevanten Elektrodenmaterialien.

ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen sind auch noch mit einer Reihe anderer (evtl. auch chiraler) Liganden denkbar. Interessant wäre z. B. der Einsatz von Trifluormethyl-Lactat oder Squarat anstelle von Oxalat. Und mit 2,2-Difluormalonat oder 2,2-Bis(trifluormethyl)-malonat o. ä. anstelle von Malonat wäre möglicherweise die Kombination von besserer thermischer Stabilität mit guter Hydrolysestabilität bei niedrigerer Viskosität möglich. Zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet mögen dies zeigen.

6.3 Publikationsverzeichnis

Im Rahmen seiner Dissertation hat der Autor an verschiedenen Publikationen mitgewirkt. Auf dem Gebiet der ILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen sind bisher folgende Veröffentlichungen zu verzeichnen:

- C. Schreiner, M. Amereller, H. J. Gores, "Chloride-Free Method to Synthesise New Ionic Liquids with Mixed Borate Anions", *Chem. Eur. J.* **15**, 2270-2272 (2009).
- C. Schreiner, M. Amereller, H. J. Gores, „Verfahren zur Darstellung ionischer Verbindungen mit Anionen mit unterschiedlichen Liganden“, **DE 102007050700.5**.
- M. Amereller, M. Multerer, C. Schreiner, J. Lodermeier, A. Schmid, J. Barthel, H. J. Gores, "Investigation of the Hydrolysis of Lithium Bis[1,2-oxalato(2-)-O,O'] Borate (LiBOB) in Water and Acetonitrile by Conductivity and NMR Measurements in Comparison to Some Other Borates", *J. Chem. Eng. Data* **54**, 468-471 (2009).
- T. Herzig, C. Schreiner, H. Bruglachner, S. Jordan, M. Schmidt, H. J. Gores, "Temperature and Concentration Dependence of Conductivities of Some New Semichelatoborates in Acetonitrile and Comparison with Other Borates", *J. Chem. Eng. Data* **53**, 434-438 (2008).
- T. Herzig, C. Schreiner, D. Gerhard, P. Wasserscheid, H. J. Gores, "Characterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borate anion", *J. Fluorine Chem.* **128**, 612-618 (2007).
- T. Herzig, C. Schreiner, M. Multerer, H. J. Gores, „Ionische Flüssigkeiten auf Basis asymmetrischer Semichelatoborate“, **DE 102006008020 A1**, **WO 2007/096113 A1**.

Weitere Veröffentlichungen über die Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen und deren Auswertung in Bezug auf Fragilität und Walden-Regel sowie über das Hydrolyse-Verhalten der unterschiedlichen Fluoroborat-Anionen sind in Arbeit.

Auf dem Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten für Farbstoffsolarzellen hat der Autor während seiner Zusammenarbeit mit Zistler und Wachter zu folgenden Publikationen beigetragen:

- P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, J. Barthel, H. J. Gores, “Temperature Dependence of the Non-Stokesian Charge Transport in Binary Blends of Ionic Liquids”, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 491-497 (2009).
- A. Hinsch et al., “Material development for dye solar modules: results from an integrated approach”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16**, 489-501 (2008).
- P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Berginc, U. O. Krasovec, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, H. J. Gores, “Characterisation of DSSC-electrolytes based on 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Measurement of triiodide diffusion coefficient, viscosity, and photovoltaic performance”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **197**, 25-33 (2008).
- M. Zistler, C. Schreiner, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, H. J. Gores, “Electrochemical Characterization of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Thiocyanate and Measurement of Triiodide Diffusion Coefficients in Blends of two Ionic Liquids”, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 236-245 (2008).
- P. Wachter, C. Schreiner, M. Zistler, D. Gerhard, P. Wasserscheid, H. J. Gores, “A microelectrode study of triiodide diffusion coefficients in mixtures of room temperature ionic liquids, useful for dye-sensitised solar cells.”, *Microchim. Acta* **160**, 125-133 (2008).
- M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, H. J. Gores, “Temperature Dependent Impedance Analysis of Binary Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Electrochem. Soc.* **154**, B925-B930 (2007).

Schließlich wurde auch noch an folgender Publikation mitgewirkt, auf deren Thema hier nicht näher eingegangen wurde:

- O. Zech, M. Kellermeier, S. Thomaier, E. Maurer, R. Klein, C. Schreiner, W. Kunz, “Alkali Oligoether Carboxylates - A New Class of Ionic Liquids”, *Chem. Eur. J.* **15**, 1341-1345 (2009).

Die Ergebnisse der Arbeiten wurden außerdem durch eine Reihe von Postern und Vorträgen vorgestellt, einen Überblick über einen Großteil davon bieten folgende Listen:

Poster

- C. Schreiner, M. Amereller, H. J. Gores, “Ionic Liquids with Mixed Borate Anions Based on Reduced Symmetry”, *EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*, Kopenhagen (08/2008).
- C. Schreiner, H. J. Gores, “Synthesis, Stability and Electrochemical Characterisation of Ionic Liquids based on Mixed Borates”, *Jahrestreffen des DFG Schwerpunktprojekts SPP 1191 “Ionic Liquids“*, Bamberg (12/2007).
- C. Schreiner, P. Wachter, M. Zistler, H. J. Gores, „Ionische Flüssigkeiten – Elektrolyte für Farbstoffsolarzellen“, *Jahrestagung der GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie*, Bayreuth (10/2006).
- H. J. Gores, H. Bruglachner, S. Jordan, T. Herzig, C. Schreiner, H.-G. Schweiger, M. Multerer, F. Wudy, „Entwicklung neuer Elektrolyte für die Energieumwandlung und Energiespeicherung“, *Jahrestagung der GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie*, Bayreuth (10/2006).

Vorträge

- “Reference Electrodes for Electrochemical Measurements”, Winter School des DFG Schwerpunkts SPP 1191 “Ionic Liquids“, Leipzig (02/2008).
- “Synthesis, Stability and Electrochemical Characterisation of New Ionic Liquids based on Mixed Borates”, *Workshops und Jahrestreffen des DFG Schwerpunktprojekts SPP 1191 “Ionic Liquids“*, Bamberg (05/2007 und 12/2007).
- „Ionische Flüssigkeiten – Elektrolyte für Farbstoffsolarzellen“, *Jahrestagung der GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie*, Bayreuth (10/2006).

7 ANHANG

7.1 Dichtemessungen

Ionic Liquid	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
[EMIM][DCA]	1,1008	1,0975	1,0910	1,0844	1,0779
[EMIM][NTf ₂]	1,5193	1,5142	1,5043	1,4943	1,4844
[PMIM]I	1,5492	1,5452	1,5370	1,5286	1,5204
[EMIM][BF ₄]	1,2888	1,2850	1,2775	1,2699	1,2624
[BMIM][BF ₄]	1,2024	1,1986	1,1916	1,1845	1,1773
[EMIM][BF ₂ Ox]	1,3368	1,3318	1,3220	1,3122	1,3026
[BMIM][BF ₂ Ox]	1,2586	1,2540	1,2452	1,2362	1,2274
[TEA][BF ₂ Ox]	-	-	1,1785	1,1706	1,1629
[EMIM][BF ₂ Ma]	1,3306	1,3262	1,3179	1,3094	1,3012
[BMIM][BF ₂ Ma]	1,2583	1,2542	1,2463	1,2383	1,2305
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	1,2282	1,2243	1,2167	1,2089	1,2012
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	1,1736	1,1698	1,1625	1,1550	1,1476
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	1,1343	1,1307	1,1238	1,1169	1,1101
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	1,4278	1,4220	1,4109	1,3995	1,3884
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	1,3569	1,3516	1,3410	1,3303	1,3199
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	1,3189	1,3139	1,3042	1,2943	1,2846

Tab. 7-1: Gemessene Dichten der synthetisierten Ionic Liquids bei 25 °C – 60 °C.

Ionic Liquid	$\rho(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2$				
	A / g·cm ⁻³	B / g·cm ⁻³ ·K ⁻¹	C / g·cm ⁻³ ·K ⁻²	R ²	σ
[EMIM][BF ₄]	1,511479 ± 0,022431	-7,4057E-4 ± 1,4240E-4	-2,151E-8 ± 2,2567E-7	0,99998	6,3E-5
[BMIM][BF ₄]	1,425112 ± 0,024572	-7,7792E-4 ± 1,5597E-4	1,0274E-7 ± 2,4720E-7	0,99998	6,9E-5
[EMIM][DCA]	1,288273 ± 0,014487	-6,0663E-4 ± 9,197E-5	-7,466E-8 ± 1,4575E-7	0,99999	4,0E-5
[EMIM][NTf ₂]	1,828889 ± 0,021282	-1,07475E-3 ± 1,3510E-4	1,2186E-7 ± 2,1410E-7	0,99999	5,9E-5
[PMIM]I	1,776117 ± 0,020990	-7,0475E-4 ± 1,3325E-4	-1,8841E-7 ± 2,1117E-7	0,99999	5,6E-5
[EMIM][BF ₂ Ox]	1,680310 ± 0,023082	-1,30978E-3 ± 1,4652E-4	5,2846E-7 ± 2,322E-7	0,99999	6,4E-5
[BMIM][BF ₂ Ox]	1,547887 ± 0,022596	-1,04173E-3 ± 1,4344E-4	2,3889E-7 ± 2,2732E-7	0,99999	6,3E-5
[TEA][BF ₂ Ox]	1,530422 ± –	-1,44639E-3 ± –	1,03E-6 ± –	1	-
[EMIM][BF ₂ Ma]	1,607166 ± 0,024453	-1,00687E-3 ± 1,5523E-4	2,6516E-7 ± 2,4600E-7	0,99998	6,8E-5
[BMIM][BF ₂ Ma]	1,520661 ± 0,020737	-9,5572E-4 ± 1,3164E-4	2,5408E-7 ± 2,0862E-7	0,99999	5,8E-5
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	1,458155 ± 0,021506	-7,7218E-4 ± 1,3652E-4	2,51E-9 ± 2,1635E-7	0,99999	6,0E-5
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	1,391605 ± 0,024802	-7,2165E-4 ± 1,5744E-4	-3,261E-8 ± 2,4951E-7	0,99998	6,9E-5
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	1,372804 ± 0,009831	-8,9898E-4 ± 6,241E-5	3,3155E-7 ± 9,890E-8	1	2,7E-5
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	1,785808 ± 0,036656	-1,26963E-3 ± 2,3270E-4	2,3007E-7 ± 3,6877E-7	0,99998	1,0E-4
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	1,708749 ± 0,029502	-1,28969E-3 ± 1,8728E-4	3,6788E-7 ± 2,9680E-7	0,99999	8,2E-5
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	1,615245 ± 0,026162	-1,00853E-3 ± 1,6608E-4	4,839E-8 ± 2,6320E-7	0,99999	7,3E-5

Tab. 7-2: Parameter des quadratischen Fits der Dichte der ILs bei 25 – 60 °C.

7.2 DSC-Messungen

Zusammenfassung der DSC-Auswertungen:

Ionic Liquid	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	θ_g^\downarrow [°C]	ΔP_g^\downarrow [W·mol ⁻¹]	θ_g^\uparrow [°C]	ΔP_g^\uparrow [W·mol ⁻¹]	θ_c [°C]	θ_c^p [°C]	ΔH_c [kJ·mol ⁻¹]	θ_{fus} [°C]	θ_{fus}^p [°C]	ΔH_{fus} [kJ·mol ⁻¹]
[EMIM][BF ₄] ^a	27,412	197,97	-93,31	-9,93	-92,35	13,98	-52,58	-51,49	-9,97	14,13 ^a	20,50	10,61
			-93,86	-10,38	-92,24	13,62	-52,48	-51,31	-9,97	14,25 ^a	20,67	10,54
[BMIM][BF ₄]	27,039	226,02	-83,65	-12,76	-83,79	16,45	-	-	-	-	-	-
			-84,12	-12,80	-83,37	13,54	-	-	-	-	-	-
[EMIM][DCA] ^b	25,399	177,21	-94,40	-16,52	-92,39	21,3	-62,56	-56,83	-6,69	-	-	-
							-49,64	-47,83	-7,02	-4,04	4,50	19,52
							-33,50	-27,67	-0,52			
							-65,83	-57,72	-6,28			
			-94,42	-16,37	-92,35	19,5	-49,76	-43,85	-6,86	-4,08	4,50	19,40
							-34,70	-29,24	-0,37			
[EMIM][NTf ₂] ^c	20,475	391,31	-	-	-	-	-48,00	-55,00	-14,61	-16,06	-13,33	3,56
										-9,50	-4,50	17,43
			-	-	-	-	-49,00	-56,67	-14,49	-16,01	-12,33	7,98
										-9,84	-5,17	12,50
[PMIM][36,765	252,10	-59,60	-12,48	61,11	12,56	-	-	-	-	-	-
			-60,33	-11,88	61,06	12,69	-	-	-	-	-	-

Tab. 7-3: Ergebnisse der Thermischen Analyse der klassischen ILs, jeweils des ersten (obere Zeile) und des zweiten (untere Zeile) Messzyklus.

^a. Ein weiterer kleiner exothermer Peak ist dem Schmelzpeak vorgelagert (-22,2 °C Onset; -14,4 °C Peak; 0,14 kJ·mol⁻¹). ^b. [EMIM][DCA] zeigt drei exotherme Umwandlungen beim Aufheizen. ^c. [EMIM][NTf₂] zeigt zwei endotherme Umwandlungen beim Schmelzvorgang.

Ionic Liquid	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	θ_g^\downarrow [°C]	ΔP_g^\downarrow [W·mol ⁻¹]	θ_g^\uparrow [°C]	ΔP_g^\uparrow [W·mol ⁻¹]	θ_c [°C]	θ_c^p [°C]	ΔH_c [kJ·mol ⁻¹]	θ_{fus} [°C]	θ_{fus}^p [°C]	ΔH_{fus} [kJ·mol ⁻¹]
[EMIM][BF ₂ Ox]	37,391	247,99	-65,22	-16,48	-62,60	18,77	-25,33 ^a	-23,00 ^a	-11,08 ^a	21,28	32,83	18,95
			-65,26	-17,02	-62,69	21,15	-25,02 ^a	-22,67 ^a	-10,99 ^a	21,21	32,67	18,69
[BMIM][BF ₂ Ox]	26,863	276,40	-65,76	-24,96	-65,12	27,64	-18,20 ^a	-6,33 ^a	-13,39 ^a	5,80	13,83	12,86
			-65,46	-24,95	-65,16	30,40	-16,68 ^a	-5,83 ^a	-13,07 ^a	5,75	13,67	12,28
[TEA][BF ₂ Ox]	24,030	267,08	-	-	-	-	27,83	24,50	-4,74	33,17	41,67	3,74
			-	-	-	-	-9,67 ^c	-13,83 ^c	-11,19 ^c	0,74 ^c	6,50 ^c	12,32 ^c
			-	-	-	-	27,00	23,33	-4,55	32,10	39,67	3,70
			-	-	-	-	-6,17 ^c	-11,33 ^c	-11,34 ^c	0,52 ^c	6,33 ^c	12,46 ^c
[EMIM][BF ₂ Ma]	35,350	262,02	-61,75	-23,56	-60,02	26,03	-	-	-	-	-	-
			-61,54	-23,41	-60,04	26,20	-	-	-	-	-	-
[BMIM][BF ₂ Ma]	31,987	290,07	-61,79	-26,12	-60,30	26,23	-	-	-	-	-	-
			-62,70	-24,71	-60,39	27,41	-	-	-	-	-	-
[TEA][BF ₂ Ma]	15,970	281,10	-	-	-	-	57,50	52,83	-7,48	66,19	71,17	7,61
			-	-	-	-	49,67 ^c	47,00 ^c	-13,14 ^c	59,50 ^c	63,33 ^c	11,88 ^c
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	29,162	287,06	-68,47	-23,27	-66,69	27,67	-	-	-	-	-	-
			-67,62	-26,06	-66,74	28,71	-	-	-	-	-	-
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	31,635	306,11	-66,42	-25,75	-65,91	29,66	-	-	-	-	-	-
			-66,25	-26,37	-65,53	29,78	-	-	-	-	-	-
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	20,705	297,15	-71,17	-27,33	-70,86	27,73	-	-	-	-	-	-
			-71,40	-28,03	-71,31	27,46	-	-	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	25,977	386,00	-86,03	-29,37	-84,77	33,15	-	-	-	-	-	-
			-85,82	-32,74	-85,03	32,91	-	-	-	-	-	-
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	21,359	414,06	-84,30	-31,70	-84,00	37,54	-	-	-	-	-	-
			-83,47	-33,43	-83,82	36,75	-	-	-	-	-	-
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂] ^b	22,336	405,09	-87,89	-26,14	-86,71	24,93	-42,33 ^a	-25,33 ^a	-16,17 ^a	16,78 ^b	28,17	17,12
			-87,64	-24,24	-86,64	24,34	-42,63 ^a	-27,17 ^a	-15,92 ^a	16,45 ^b	28,17	17,17

Tab. 7-4: Ergebnisse der Thermischen Analyse der Fluorborat-ILs, jeweils erster (oben) und zweiter (unten) Zyklus. ^a: Exothermer Kristallisations-Peak tritt erst beim Aufheizen auf. ^b: Ein weiterer kleiner endothermer Peak ist dem Schmelzpeak vorgelagert (-9,90 °C Onset; 0,69 kJ·mol⁻¹). Die Auswertung des Schmelzpeaks ist dadurch etwas unsicher. Siehe Abb. 7-12. ^c: Fest-fest-Umwandlung (?) beim Abkühlen nach dem Erstarren bzw. beim Aufheizen vor dem Schmelzen, siehe Abb. 7-3.

7.2.1 Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze

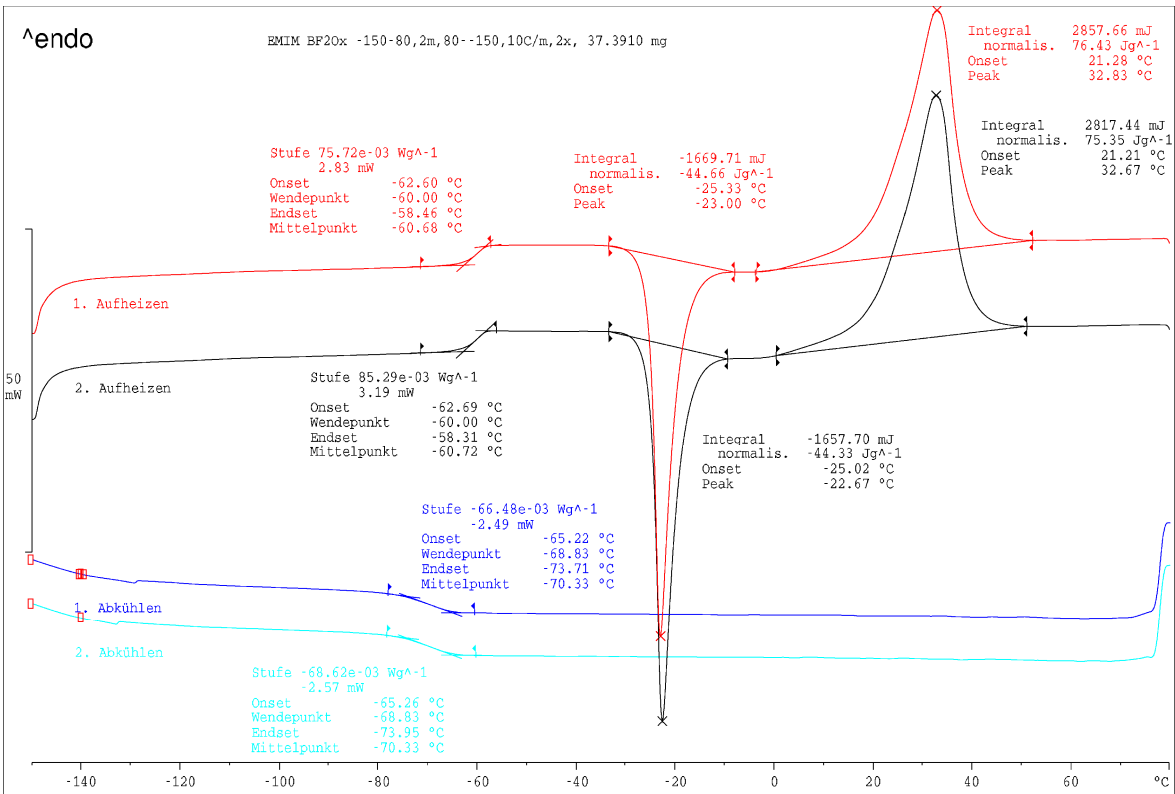


Abb. 7-1: DSC-Messung von [EMIM][BF₂Ox].

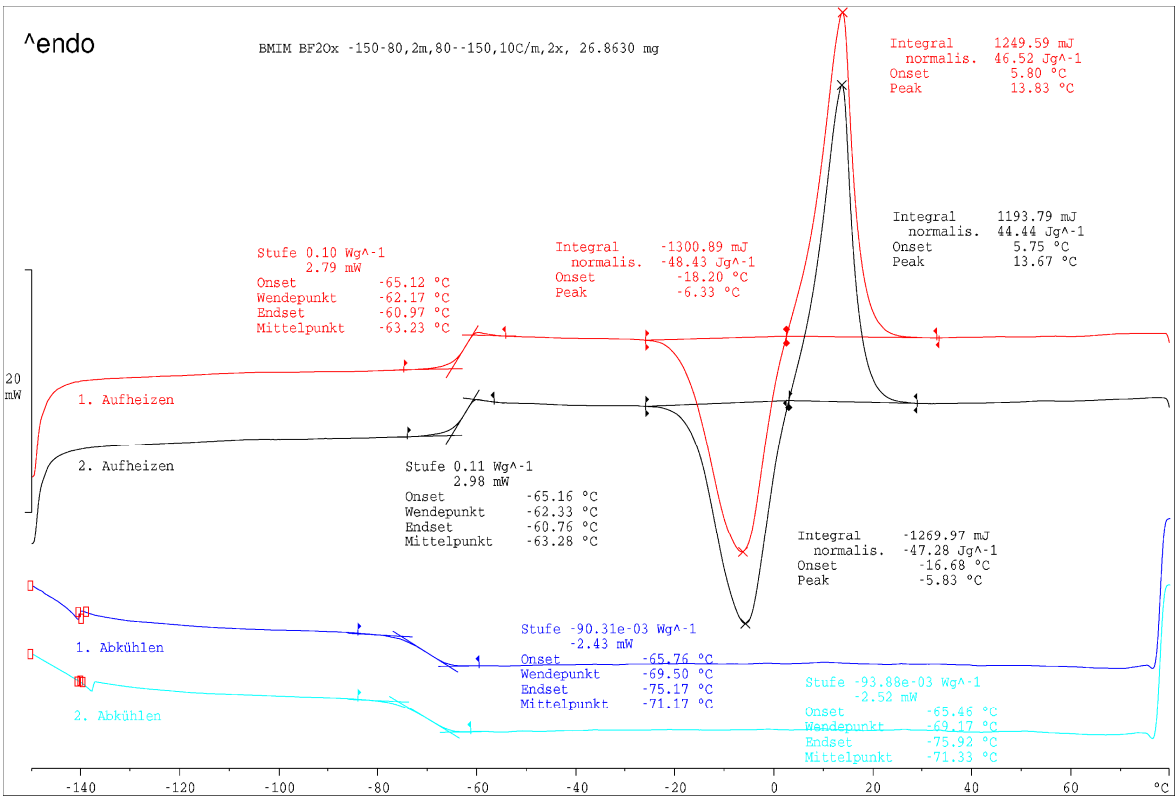


Abb. 7-2: DSC-Messung von [BMIM][BF₂Ox].

7.2 DSC-Messungen

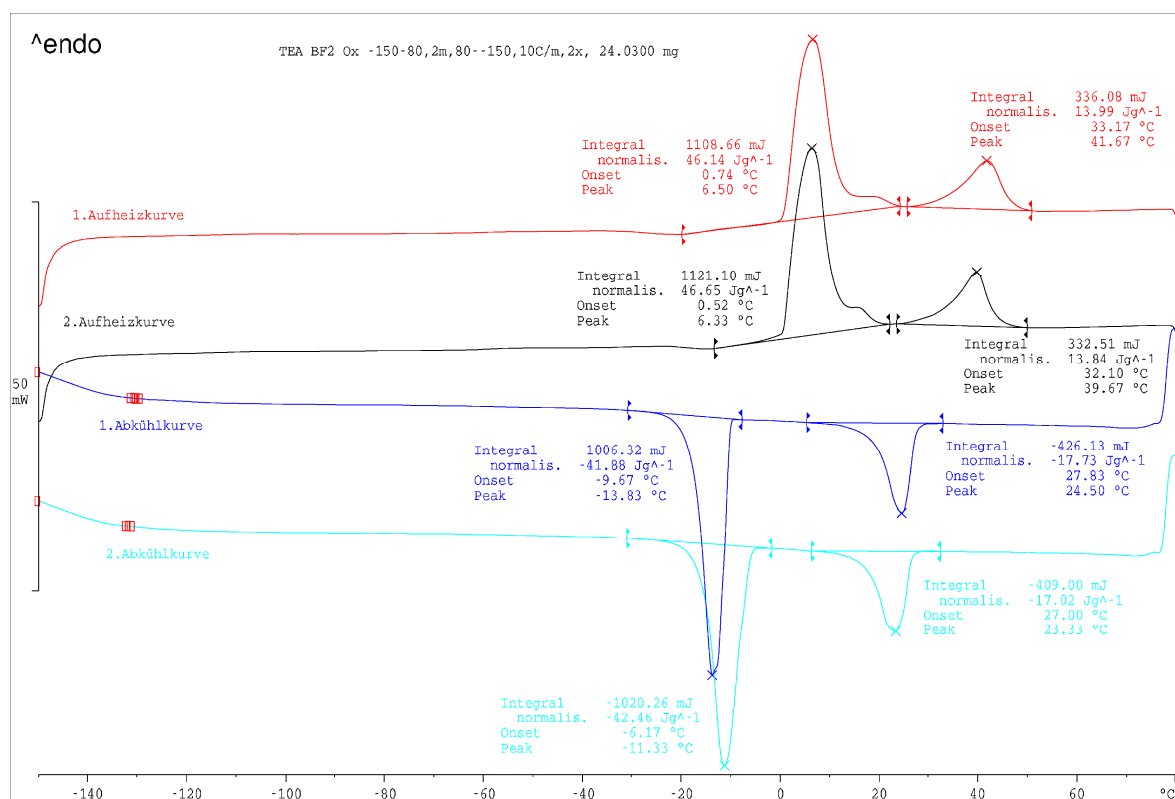


Abb. 7-3: DSC-Messung von [TEA][BF₂Ox].

7.2.2 Difluoro-mono(malonato)borat-Salze

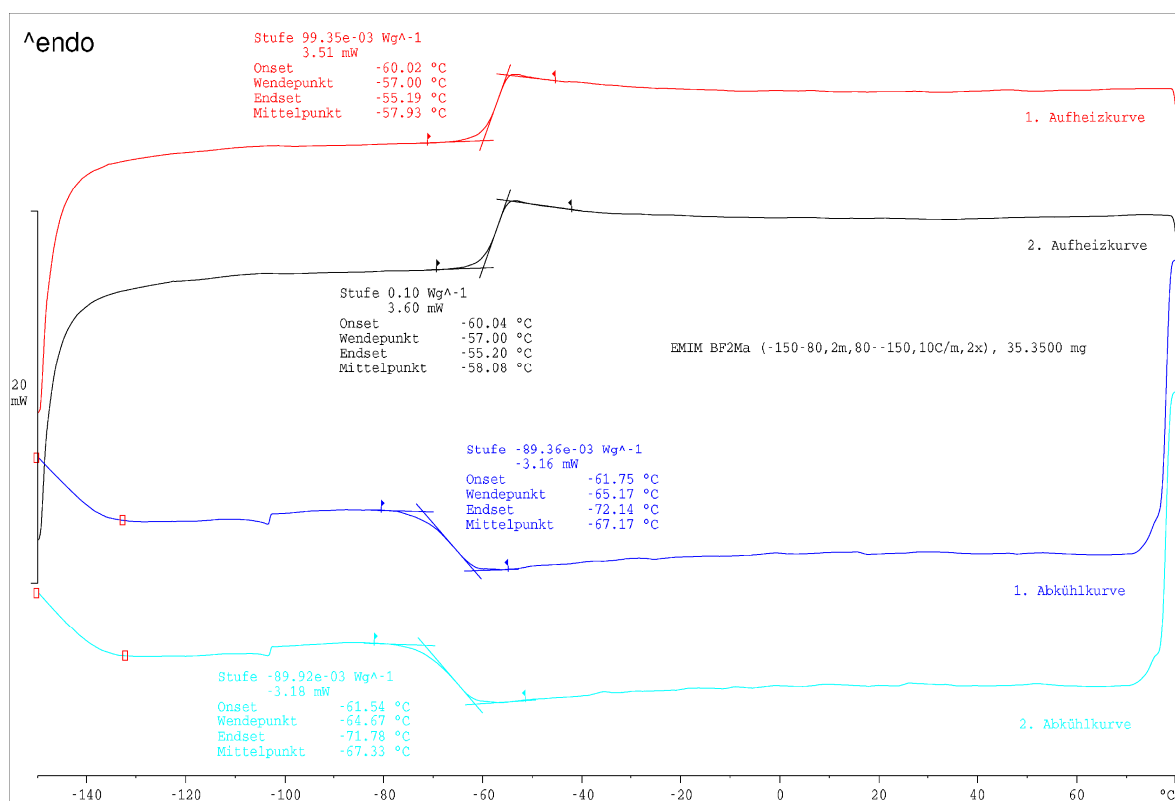
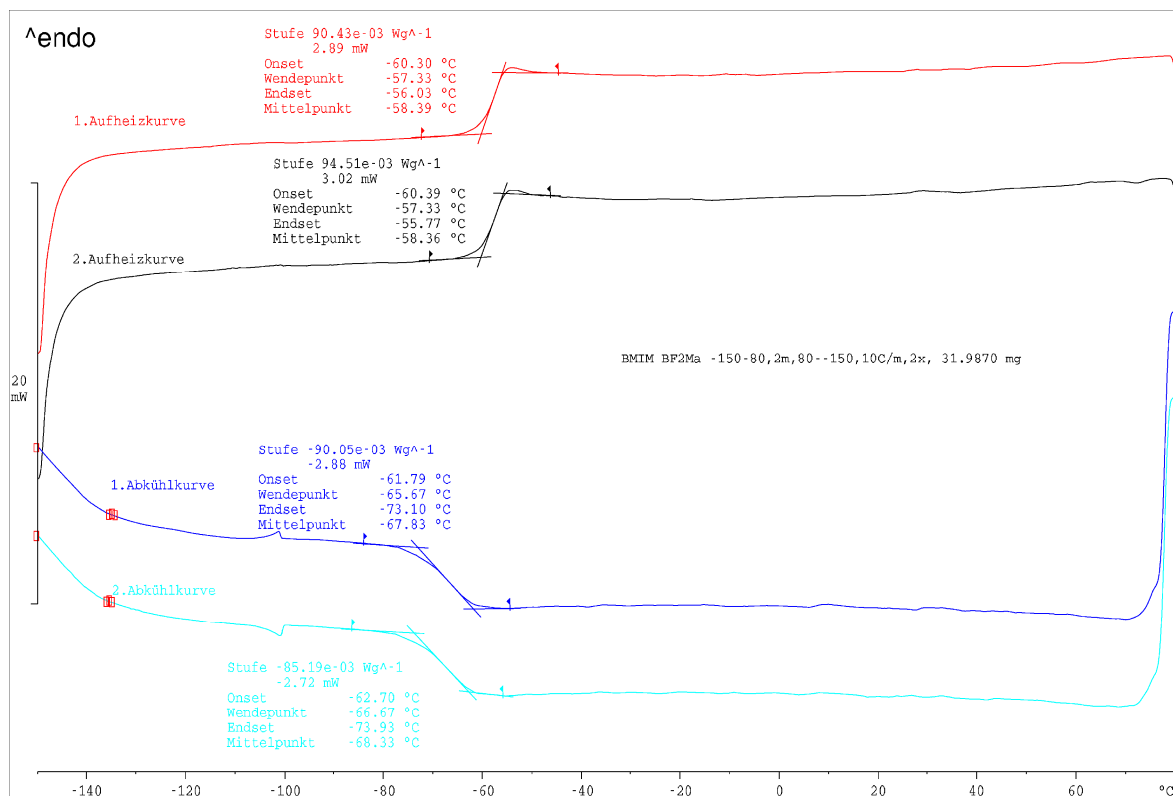
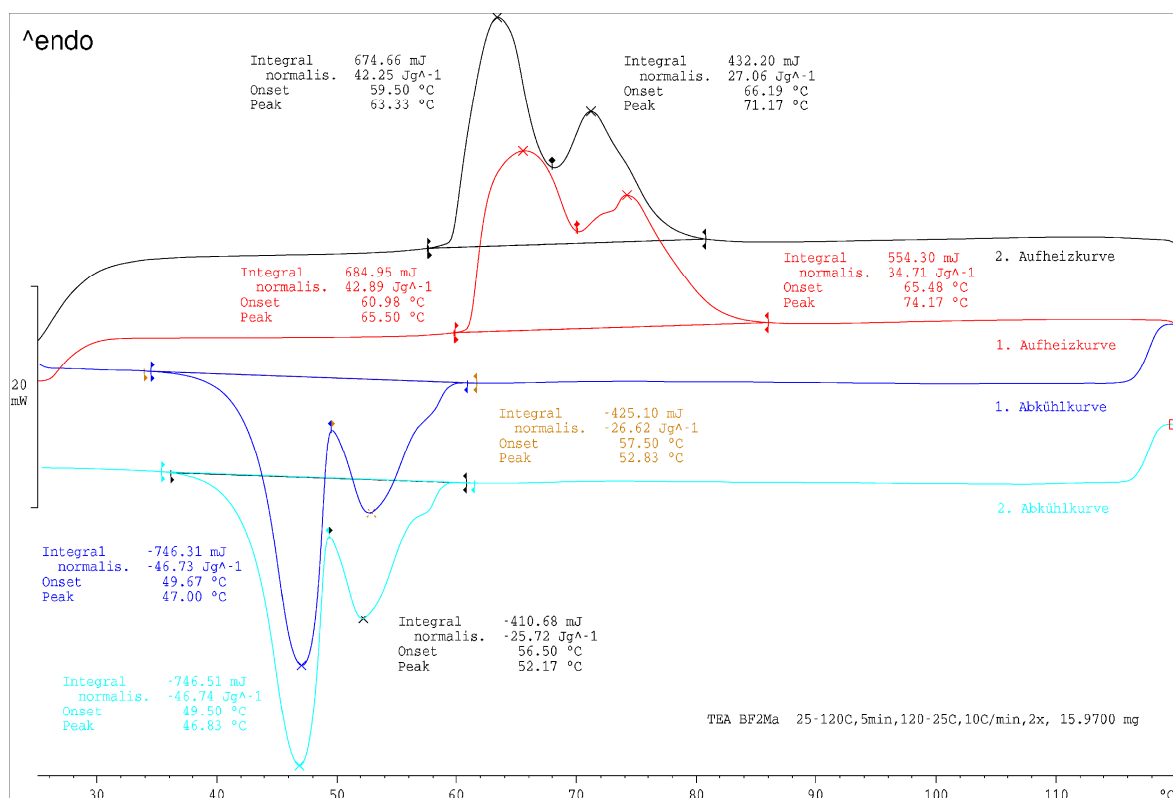
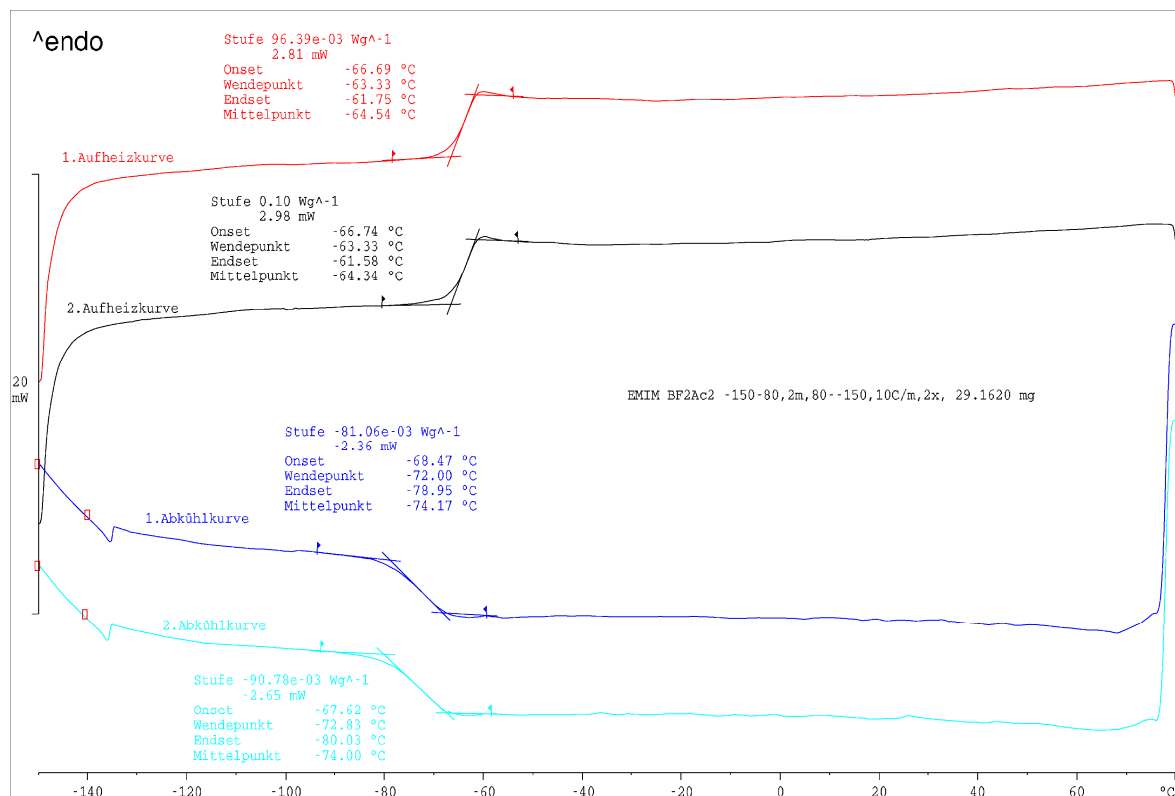
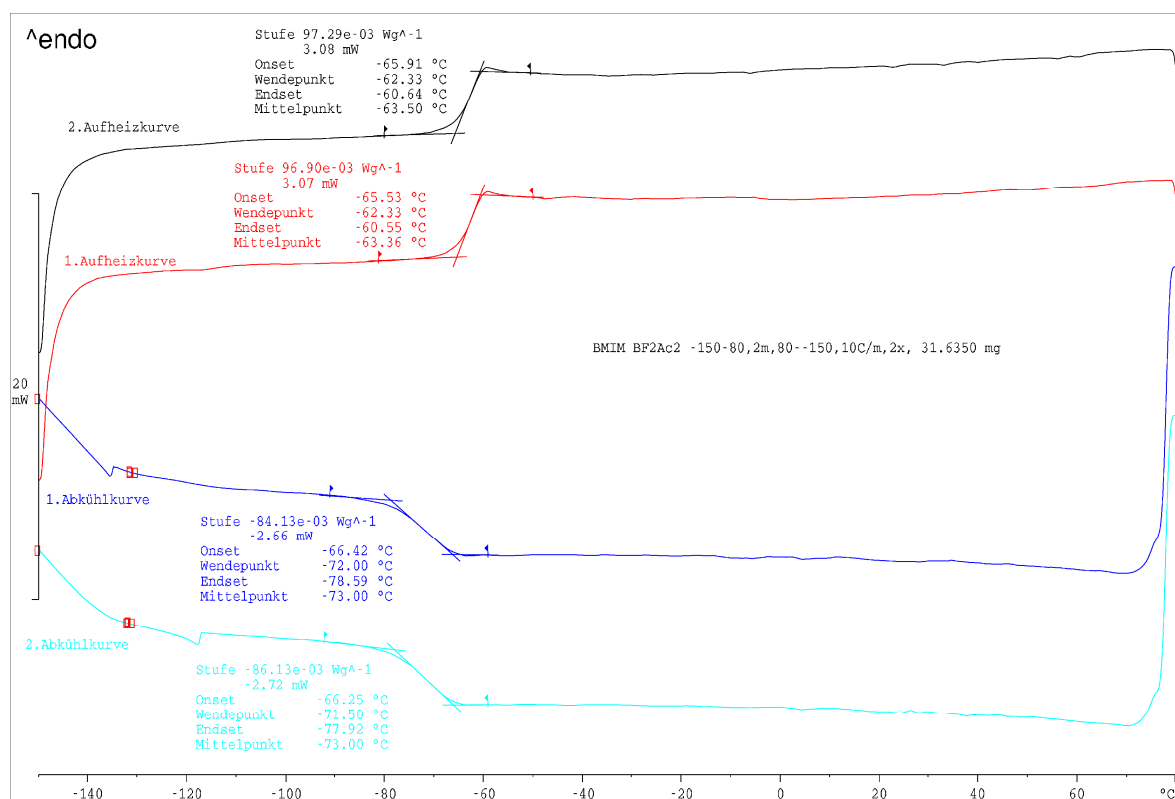
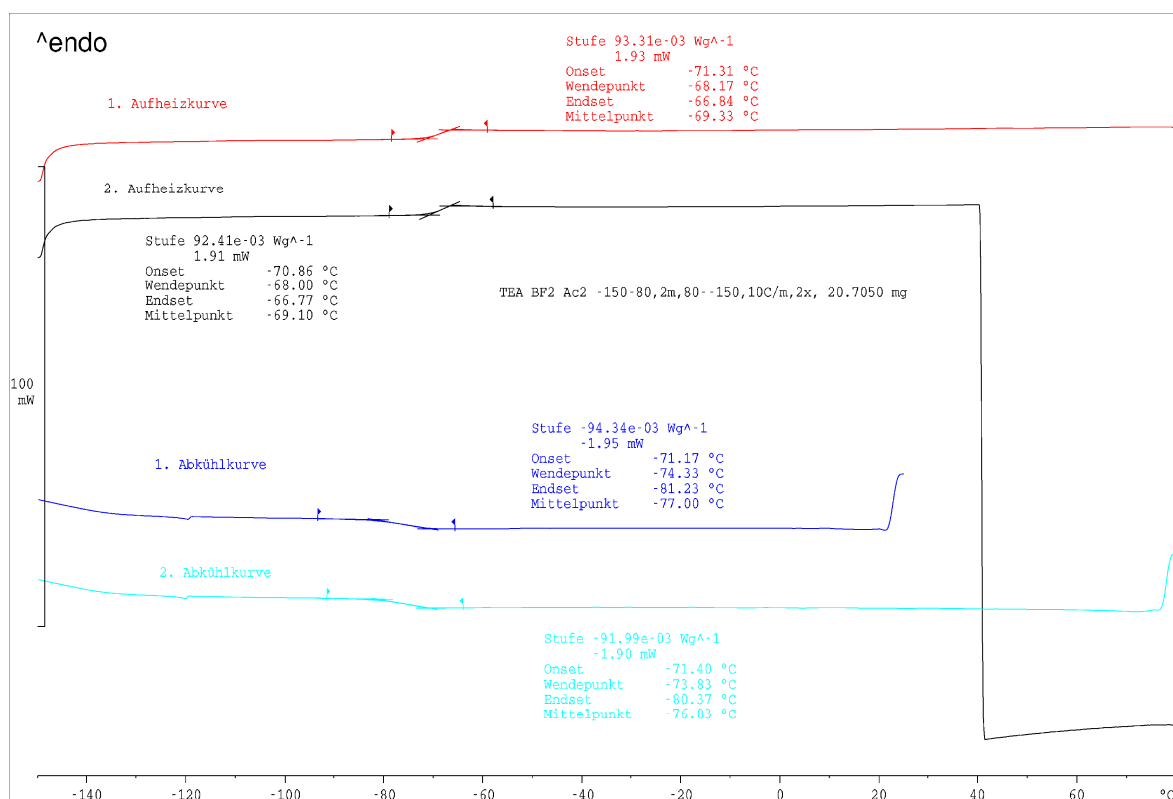


Abb. 7-4: DSC-Messung von [EMIM][BF₂Ma].

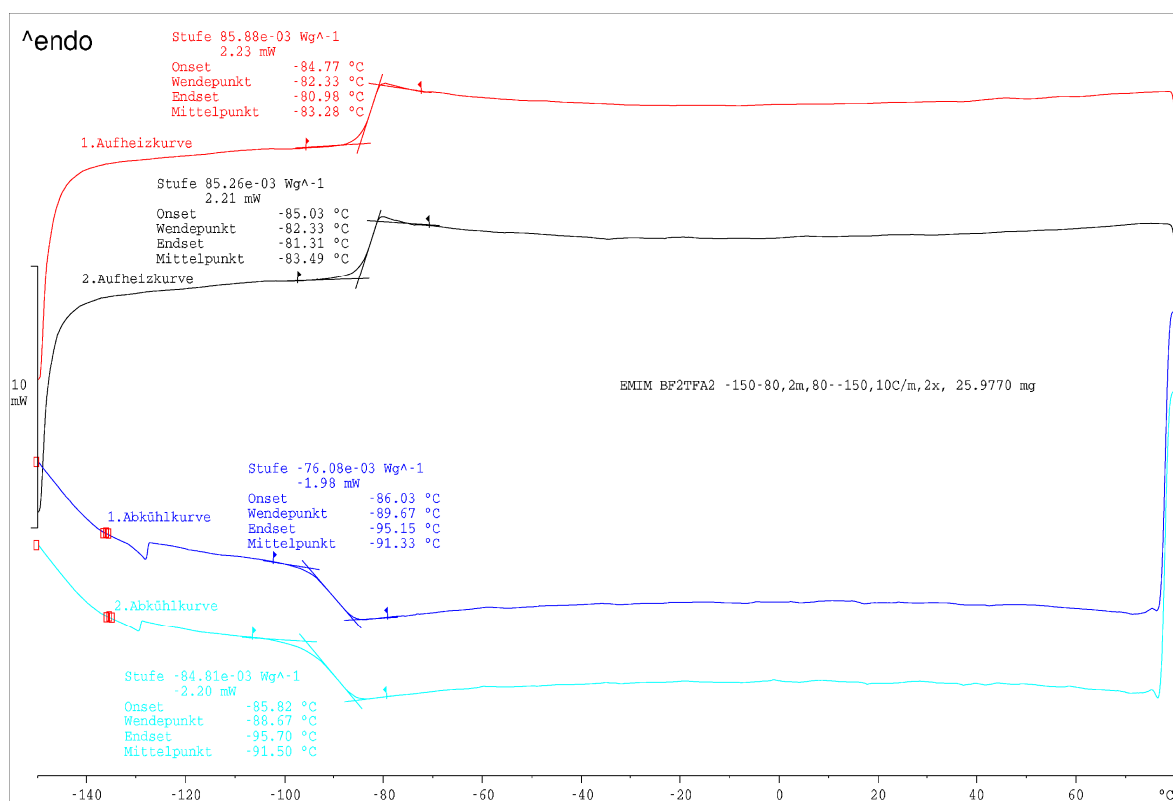
Abb. 7-5: DSC-Messung von [BMIM][BF₂Ma].Abb. 7-6: DSC-Messung von [TEA][BF₂Ma].

7.2.3 Difluoro-bis(acetato)borat-Salze

Abb. 7-7: DSC-Messung von [EMIM][BF₂(Ac)₂].Abb. 7-8: DSC-Messung von [BMIM][BF₂(Ac)₂].

Abb. 7-9: DSC-Messung von [TEA][BF₂(Ac)₂]. Der Sprung in der 2. Aufheizkurve wurde durch einen Defekt an der DSC verursacht.

7.2.4 Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze

Abb. 7-10: DSC-Messung von [EMIM][BF₂(TFA)₂].

7.2 DSC-Messungen

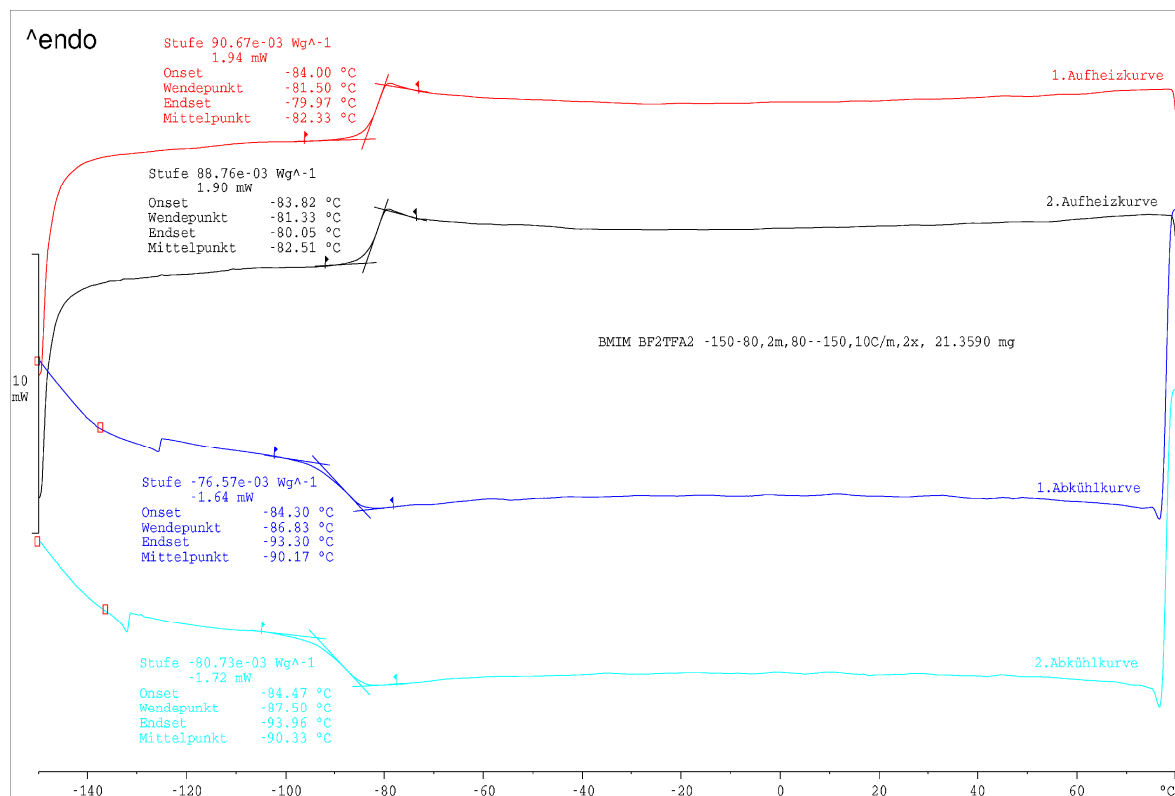


Abb. 7-11: DSC-Messung von [BMIM][BF₂(TFA)₂].

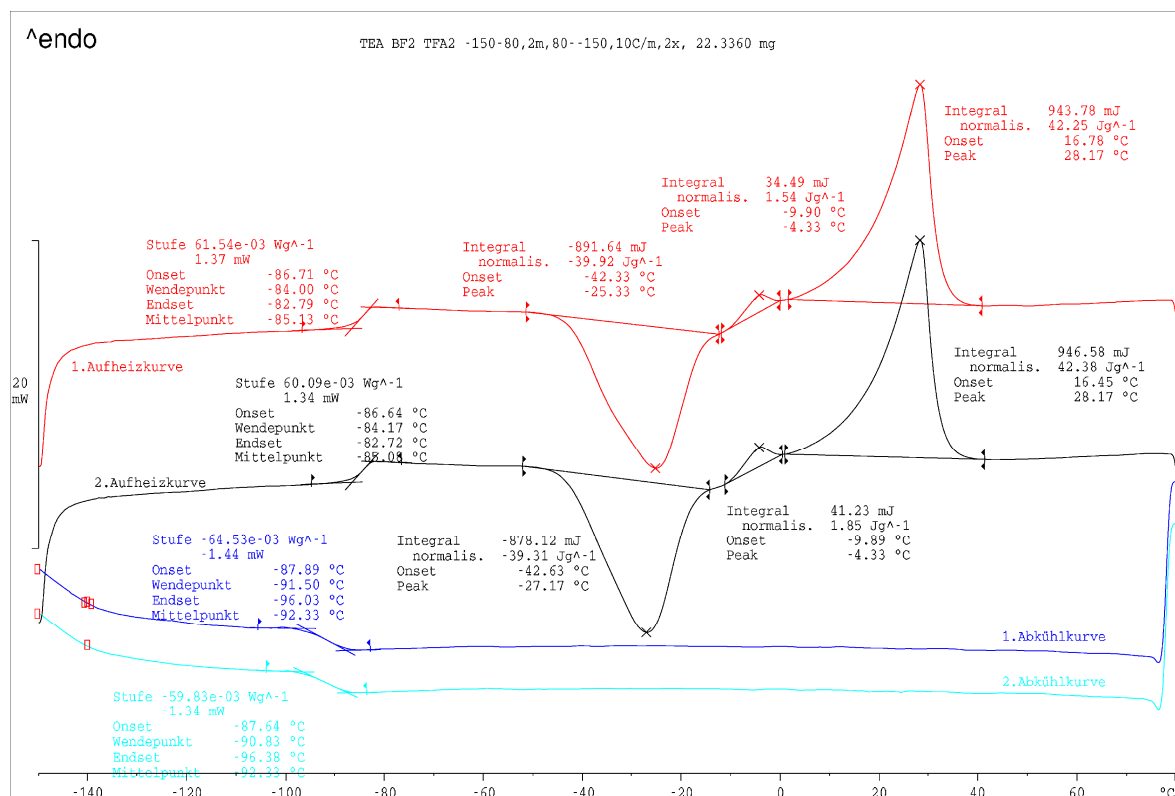
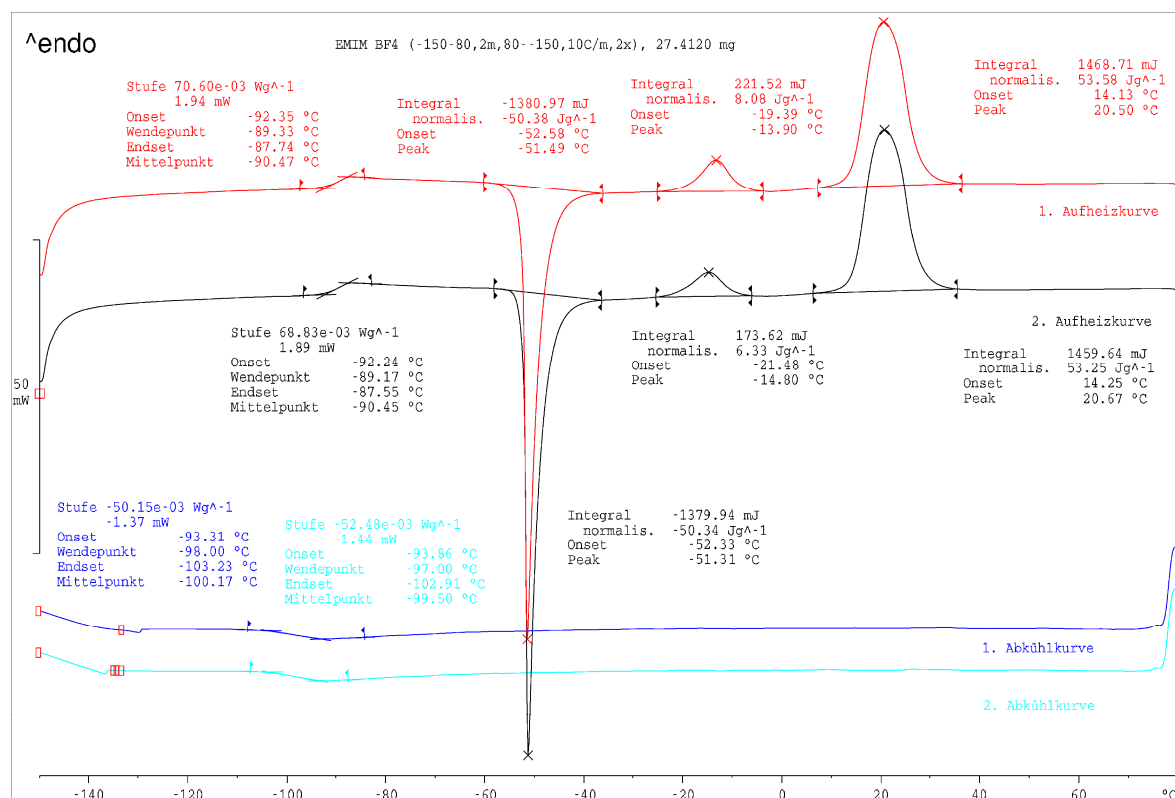
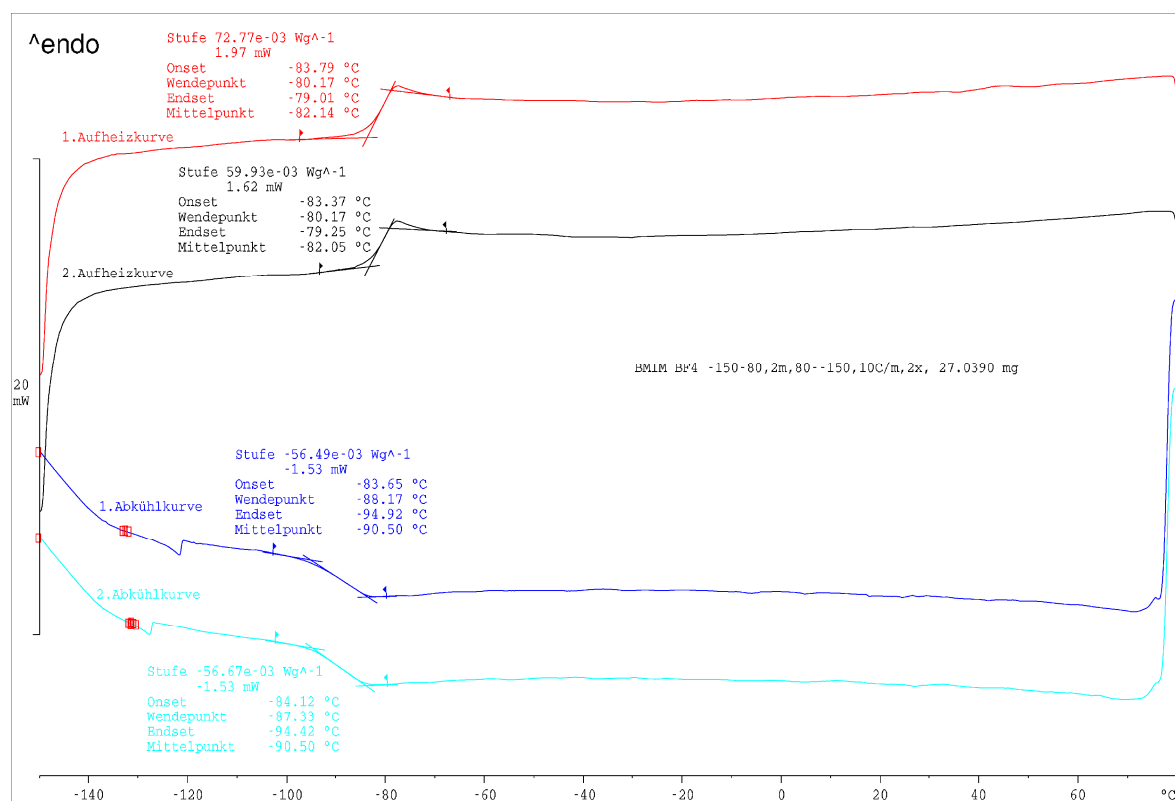


Abb. 7-12: DSC-Messung von [TEA][BF₂(TFA)₂].

7.2.5 Sonstige (klassische) ILs

Abb. 7-13: DSC-Messung von [EMIM][BF₄].Abb. 7-14: DSC-Messung von [BMIM][BF₄].

7.2 DSC-Messungen

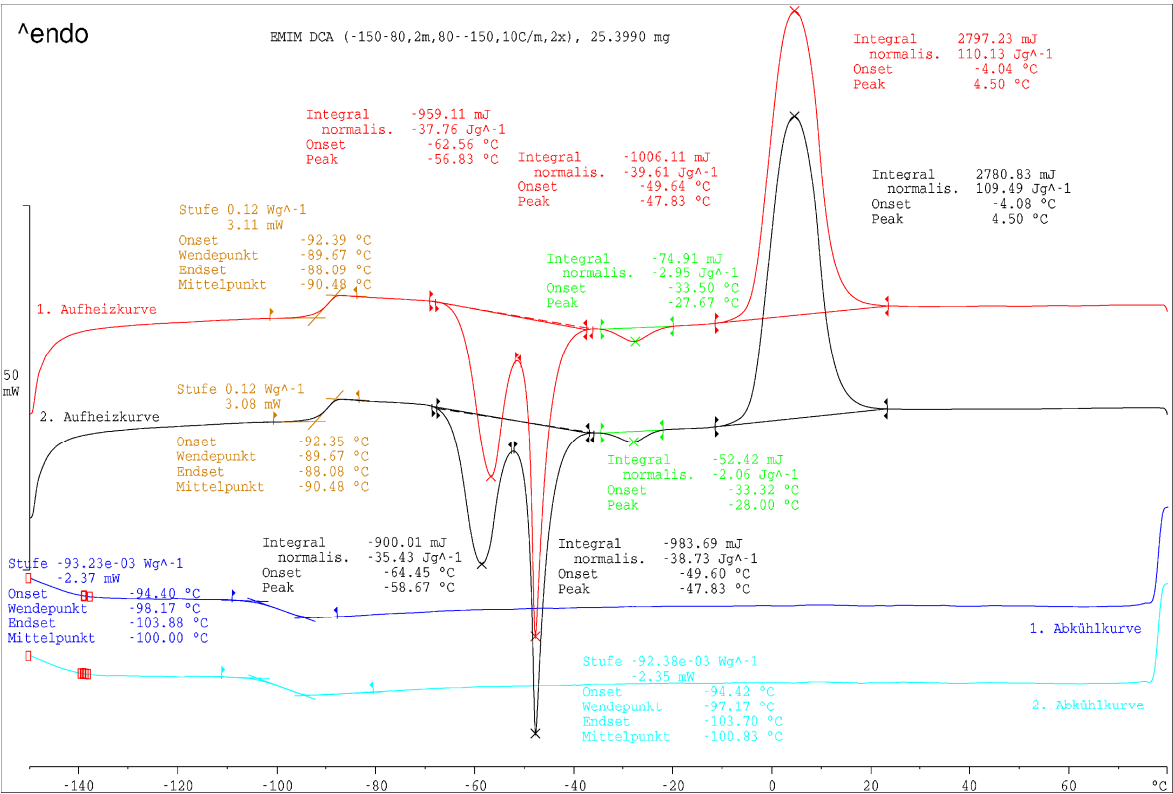


Abb. 7-15: DSC-Messung von [EMIM][DCA].

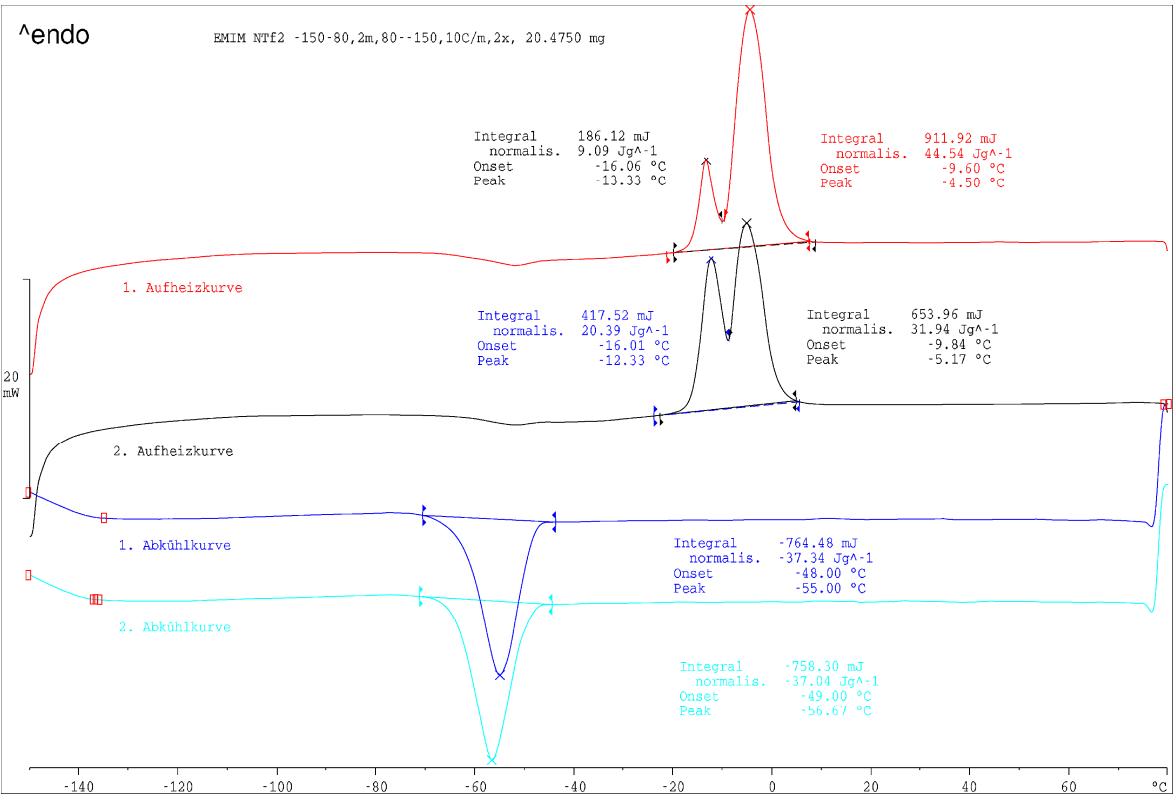


Abb. 7-16: DSC-Messung von [EMIM][NTf₂].

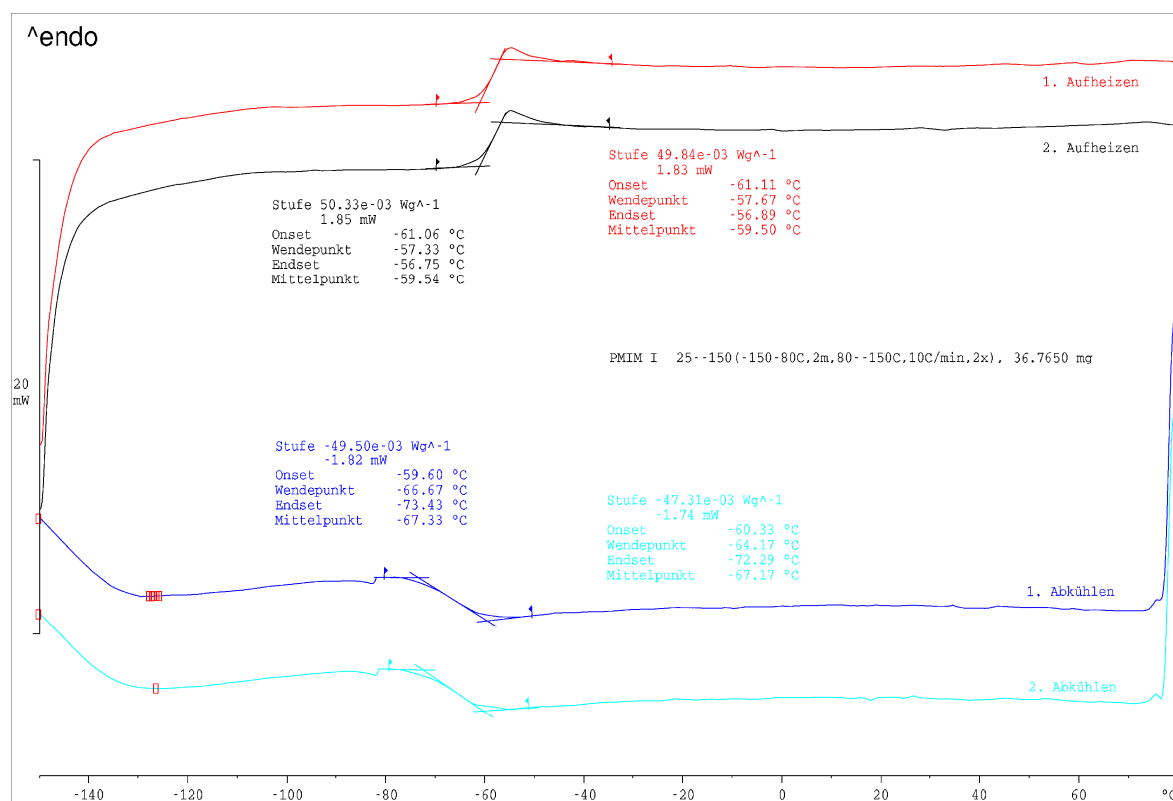


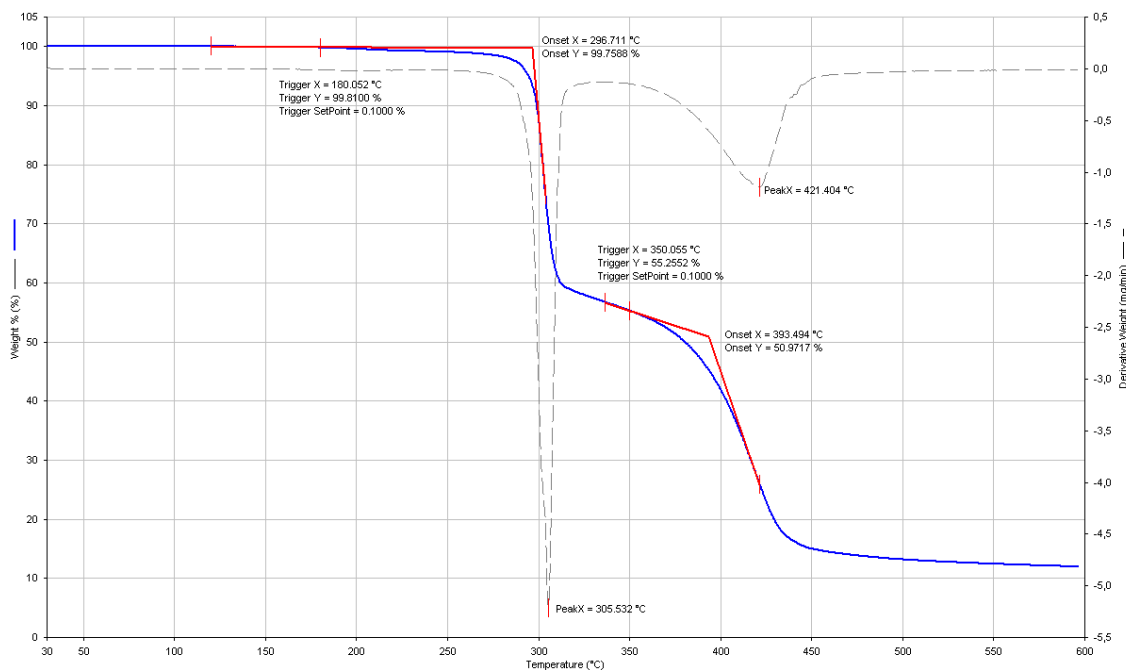
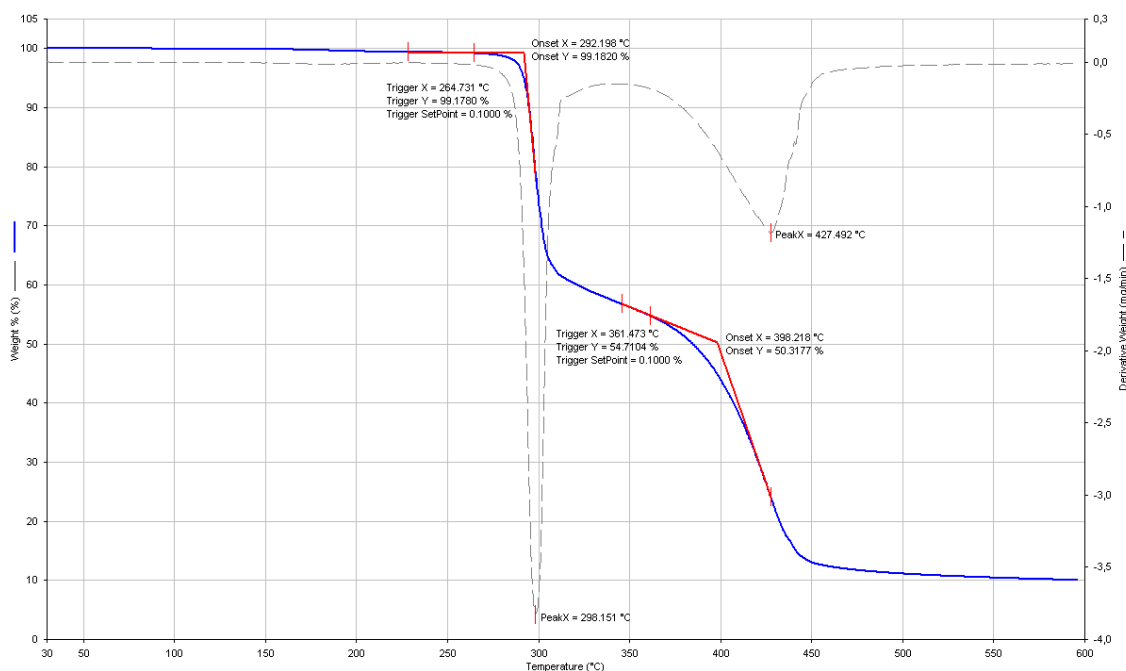
Abb. 7-17: DSC-Messung von [PMIM]I.

7.3 TGA-Messungen

Ionic Liquid	m^a [mg]	$\theta_{dec 1}$ [°C]	$\theta_{dec 1}^p$ [°C]	$m_{dec 1}$ [%]	$\theta_{dec 2}$ [°C]	$\theta_{dec 2}^p$ [°C]	$m_{dec 2}$ [%]	$\theta_{dec 3}$ [°C]	$\theta_{dec 3}^p$ [°C]	$\Delta m_{dec 3}$ [%]	m_{Rest} [%]	Rückstand
[EMIM][NTf ₂]	14,2	463	501	5	-	-	-	-	-	-	4	tiefschwarzes Pulver
[EMIM][DCA]	15,9	313	327	53	399	420	34	-	-	-	24	grau glänzend, glasig
[PMIM]	13,0	297	329	2	-	-	-	-	-	-	1	schwarz, wenig
[EMIM][BF ₄]	17,6	450	503	1	-	-	-	-	-	-	1	schwarz, wenig
[BMIM][BF ₄]	16,5	439	484	1	-	-	-	-	-	-	0	-
[TEA][BF ₄]	15,7	422	483	1	-	-	-	-	-	-	0	-
[EMIM][BF ₂ Ox]	12,9	297	306	60	394	421	16	-	-	-	12	grauschwarz glänzend
[BMIM][BF ₂ Ox]	12,9	292	298	62	398	427	14	-	-	-	10	grauschwarz glänzend
[TEA][BF ₂ Ox]	14,9	319	331	48	382	412	5	-	-	-	3	grauschwarz, Tiegel fast leer
Li[BF ₂ Ox] ^b	11,0	278	297	65	334	345	41	477	496	25	20	graue, teils bröselige Schlacke
[EMIM][BF ₂ Ma]	13,7	202	215	91	251	265	58	394	431	13	10	grauschwarz glänzend
[BMIM][BF ₂ Ma]	12,6	202	221	93	257	274	62	399	433	12	9	grauschwarz glänzend
[TEA][BF ₂ Ma]	6,4	224	237	88	278	293	57	370	399	11	7	grauschwarz, locker aufgeschäumt
Li[BF ₂ Ma]	5,2	234	246	51	-	-	-	-	-	-	36	matt schwarz
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	10,7	267	293	55	398	431	11	-	-	-	9	schwarz, glasig hart, US-unlöslich
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	9,6	262	285	56	397	431	9	-	-	-	7	schwarz, glasig hart, US-unlöslich
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	11,8	229	236	90	283	310	55	380	400	3	2	grauschwarz bröselig, an Tiegelunterseite
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	19,4	238	248	41	-	(≈ 290)	21	363	390	-	9	schwarz
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	20,6	237	251	46	-	300	25	365	406	11	7	schwarz
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	15,8	248	253	58	412	450	1	-	-	-	1	schwarz bröselig

Tab. 7-5: ^a: Startmasse = 100 %. ^b: Zwei weitere schwache Stufen bei $T_{dec}^p = 183$ °C und 525 °C.

7.3.1 Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze

Abb. 7-18: TGA-Messung von [EMIM][BF₂Ox]Abb. 7-19: TGA-Messung von [BMIM][BF₂Ox]

7.3 TGA-Messungen

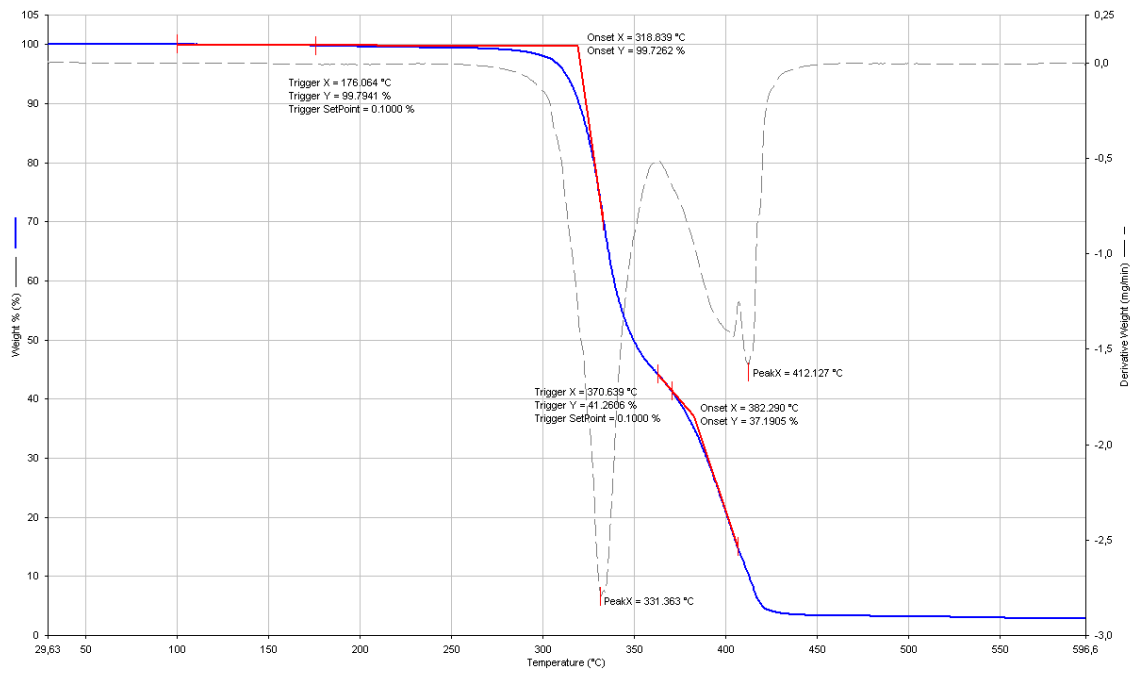


Abb. 7-20: TGA-Messung von [TEA][BF₂Ox]

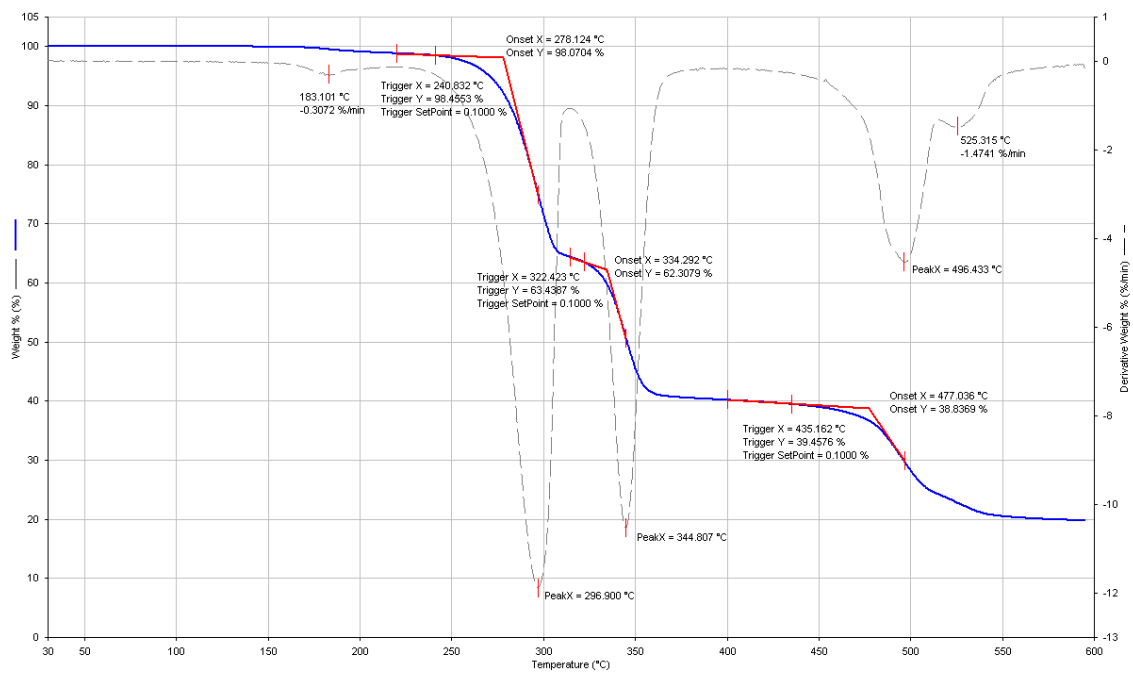
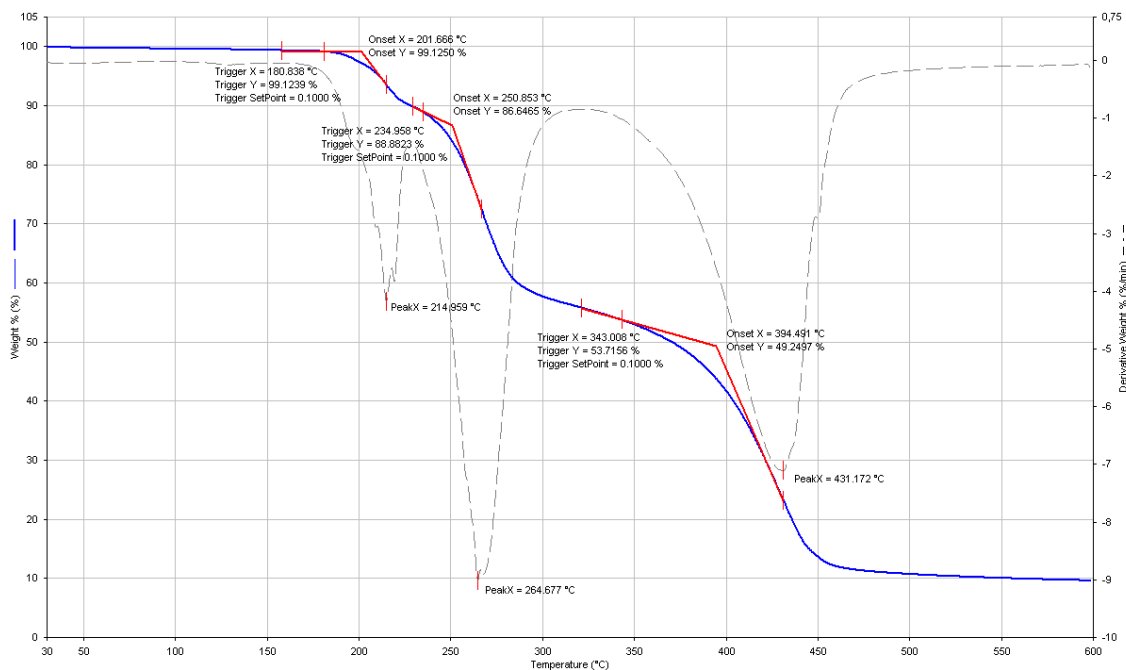
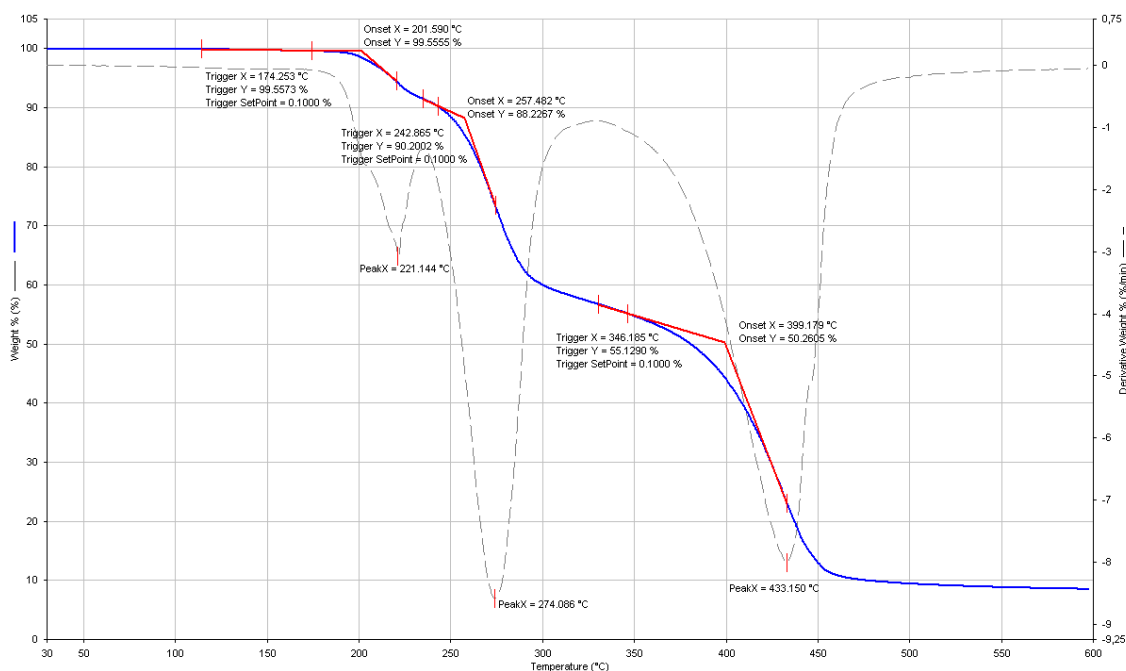


Abb. 7-21: TGA-Messung von Li[BF₂Ox]

7.3.2 Difluoro-mono(malonato)borat-Salze

Abb. 7-22: TGA-Messung von [EMIM][BF₂Ma]Abb. 7-23: TGA-Messung von [BMIM][BF₂Ma]

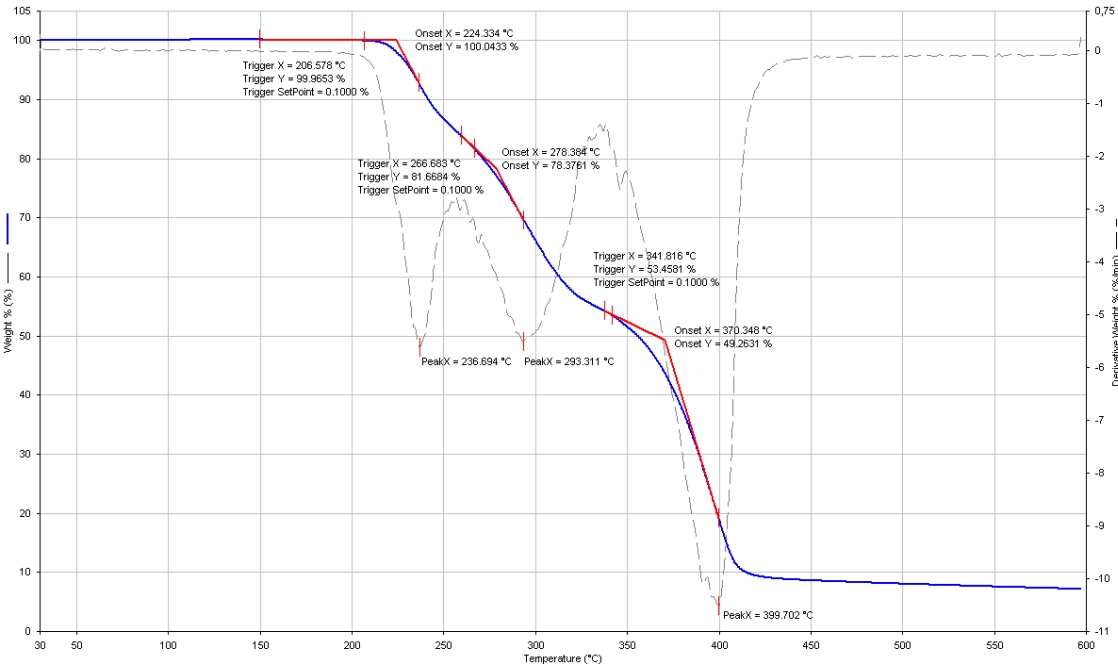


Abb. 7-24: TGA-Messung von [TEA][BF₂Ma]

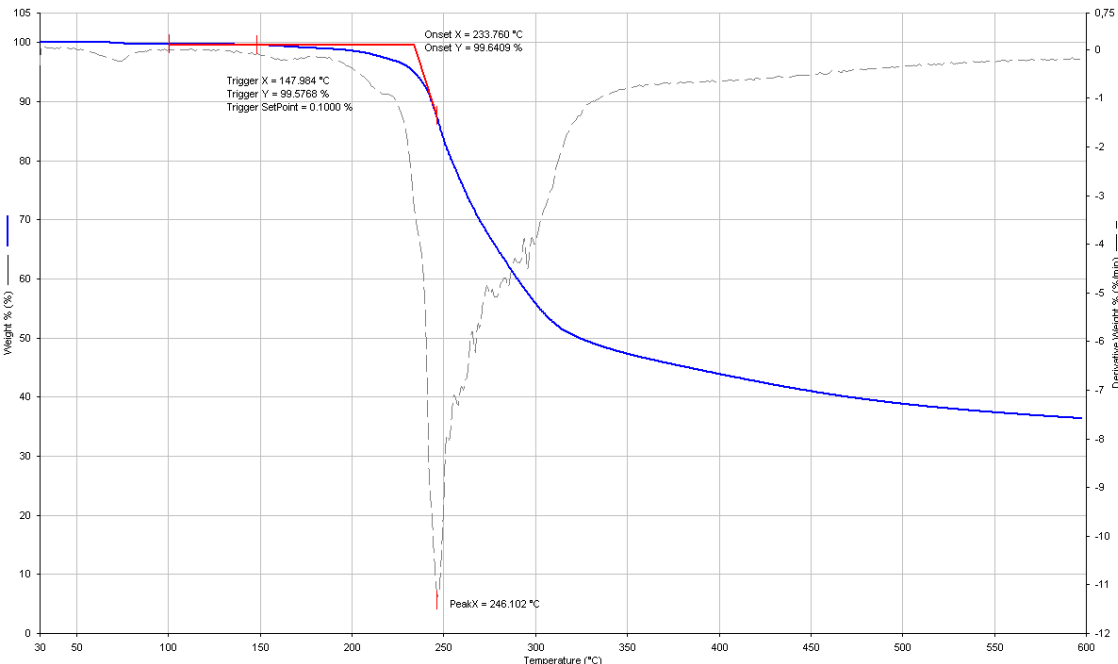
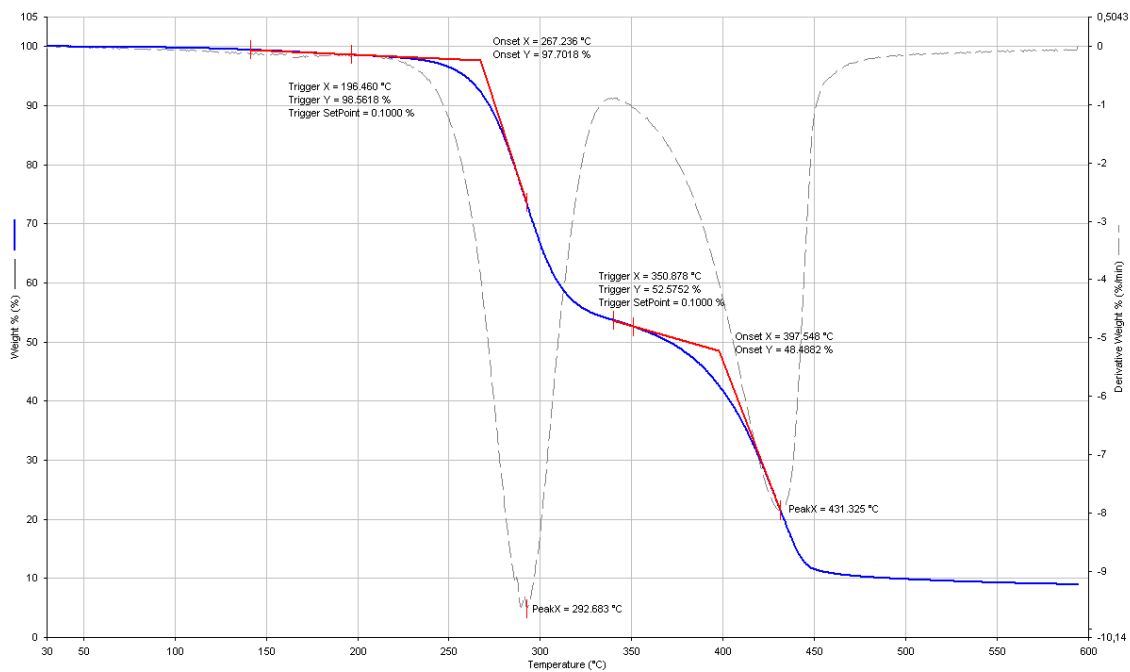
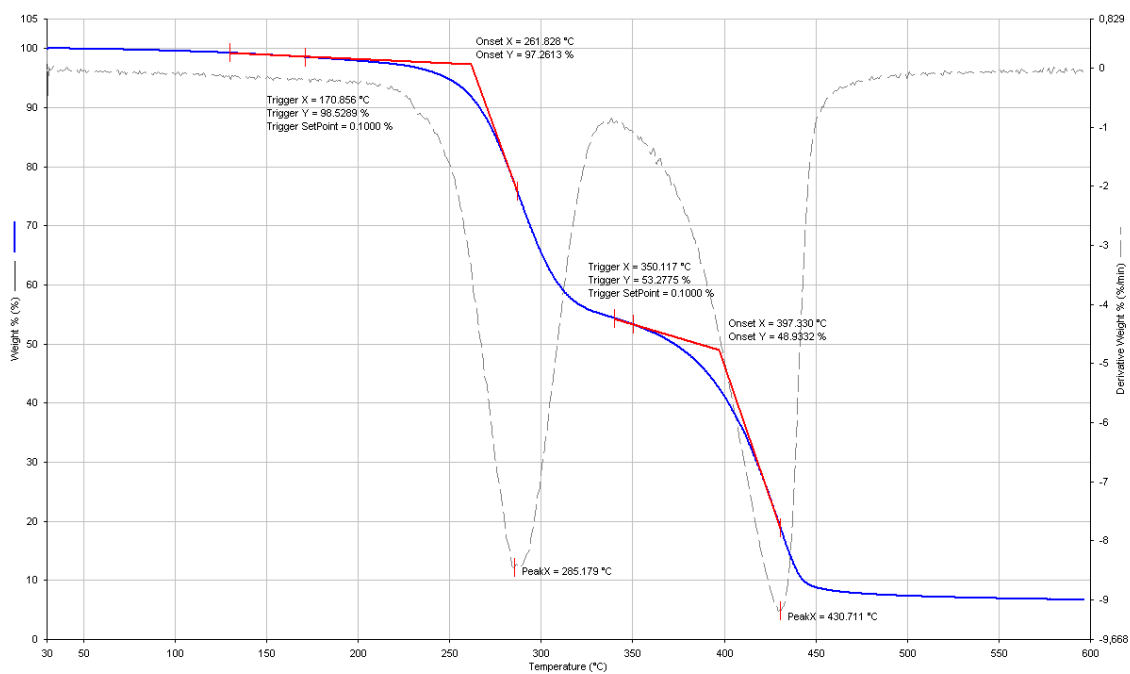


Abb. 7-25: TGA-Messung von Li[BF₂Ma]

7.3.3 Difluoro-bis(acetato)borat-Salze

Abb. 7-26: TGA-Messung von [EMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-27: TGA-Messung von [BMIM][BF₂(Ac)₂]

7.3 TGA-Messungen

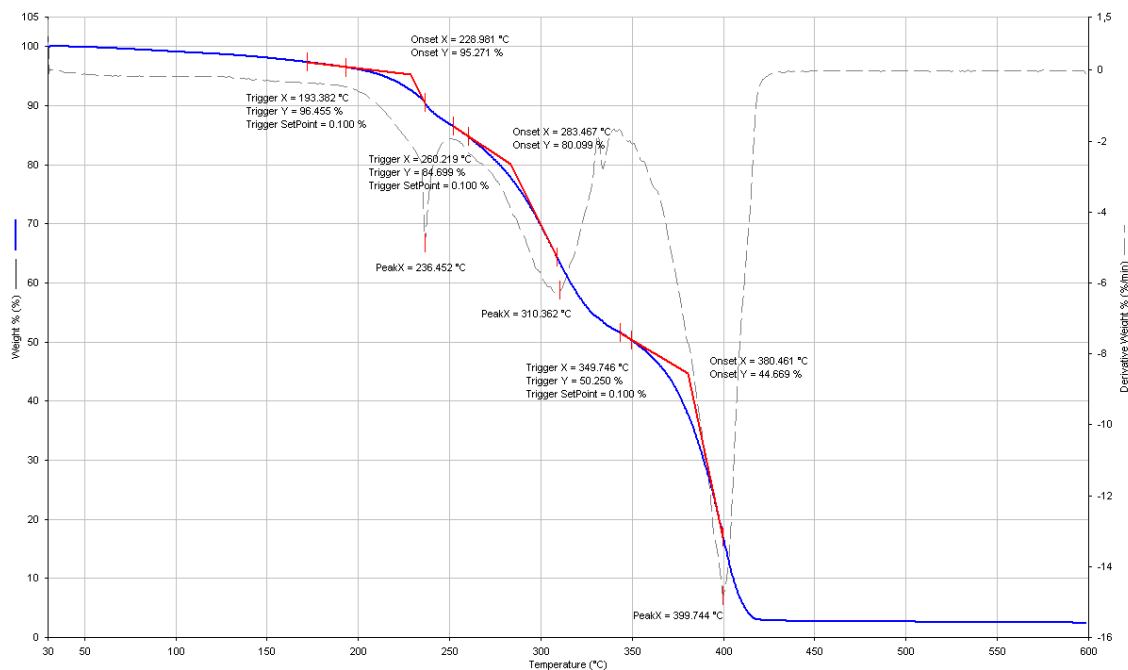


Abb. 7-28: TGA-Messung von [TEA][BF₂(Ac)₂]

7.3.4 Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze

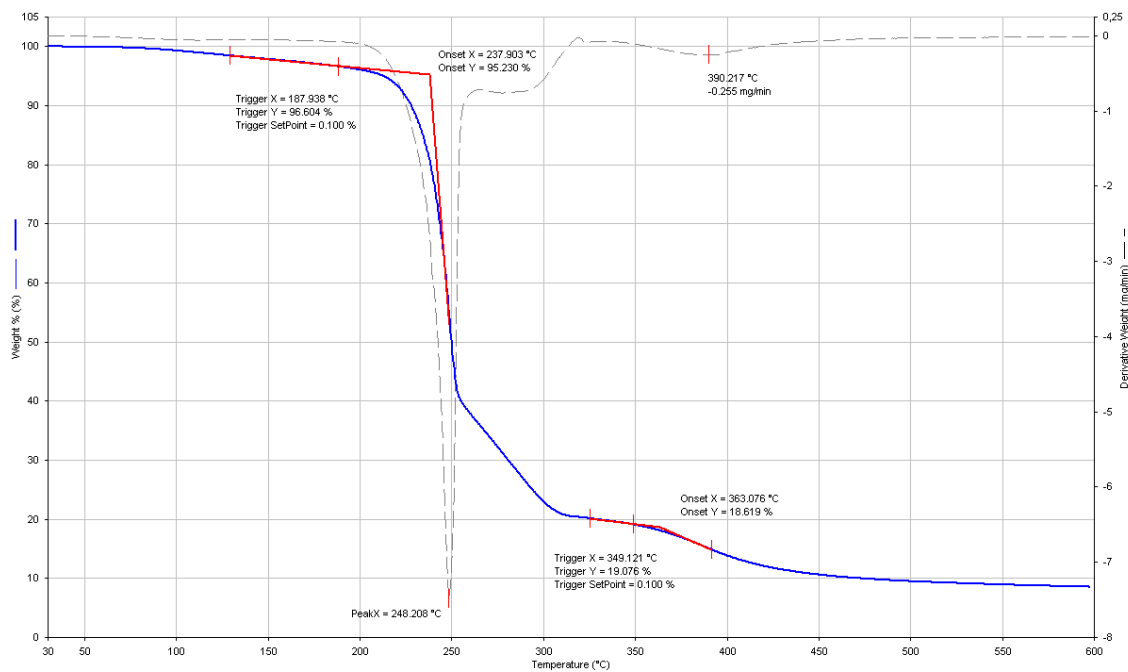
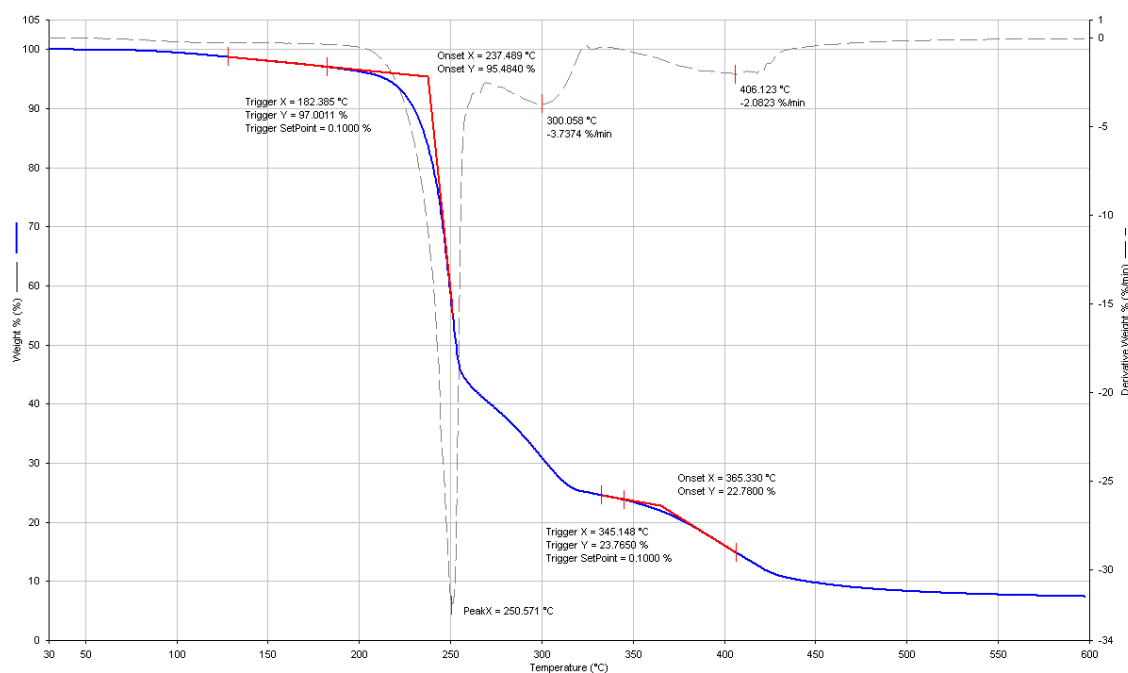
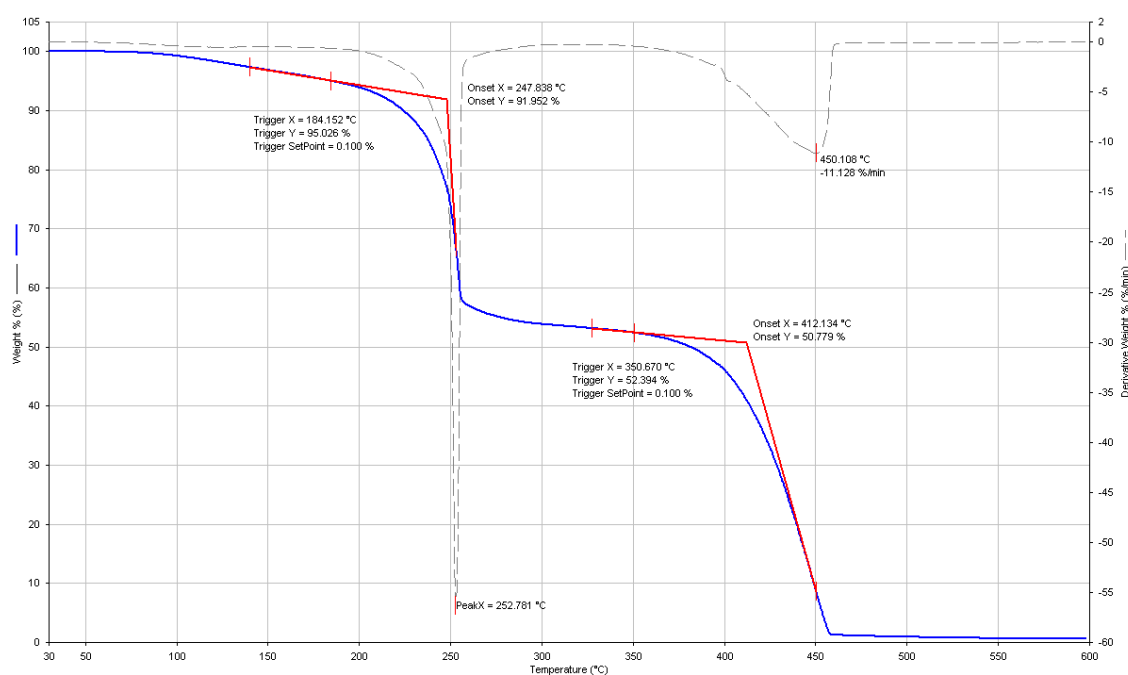


Abb. 7-29: TGA-Messung von [EMIM][BF₂(TFA)₂]

Abb. 7-30: TGA-Messung von [BMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-31: TGA-Messung von [TEA][BF₂(TFA)₂]

7.3.5 Sonstige (klassische) ILs

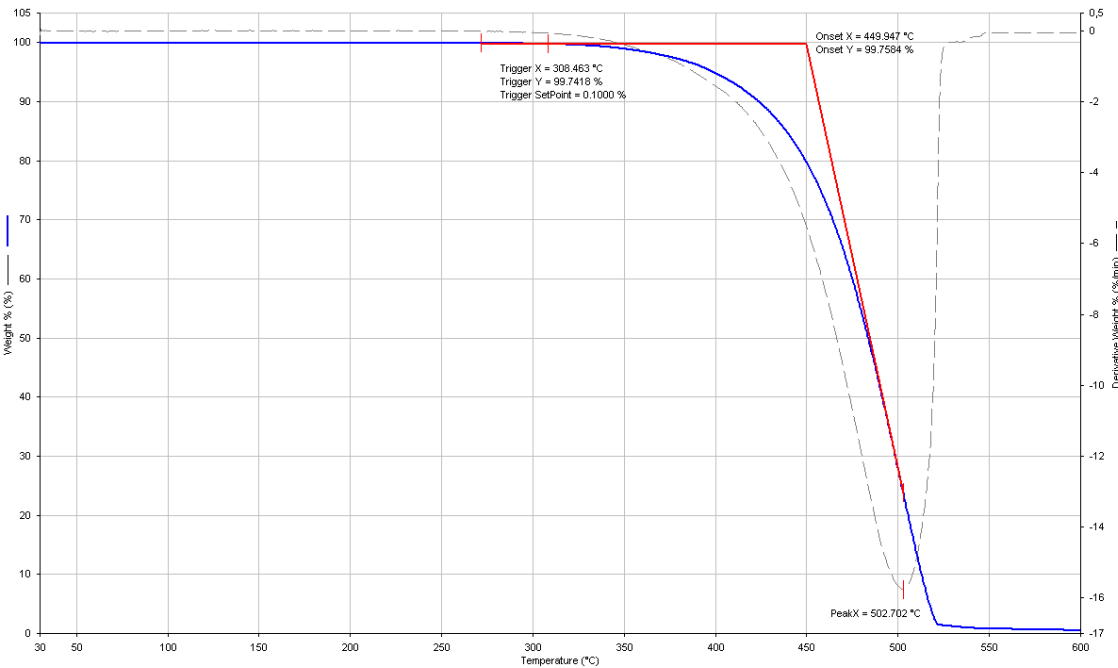


Abb. 7-32: TGA-Messung von [EMIM][BF₄]

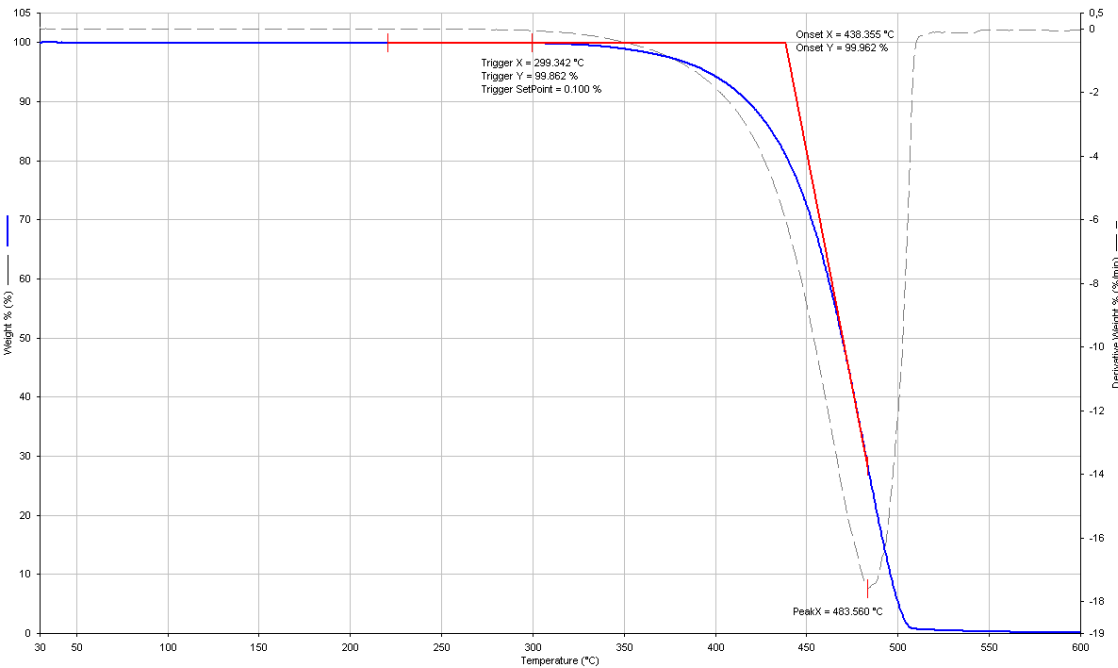


Abb. 7-33: TGA-Messung von [BMIM][BF₄]

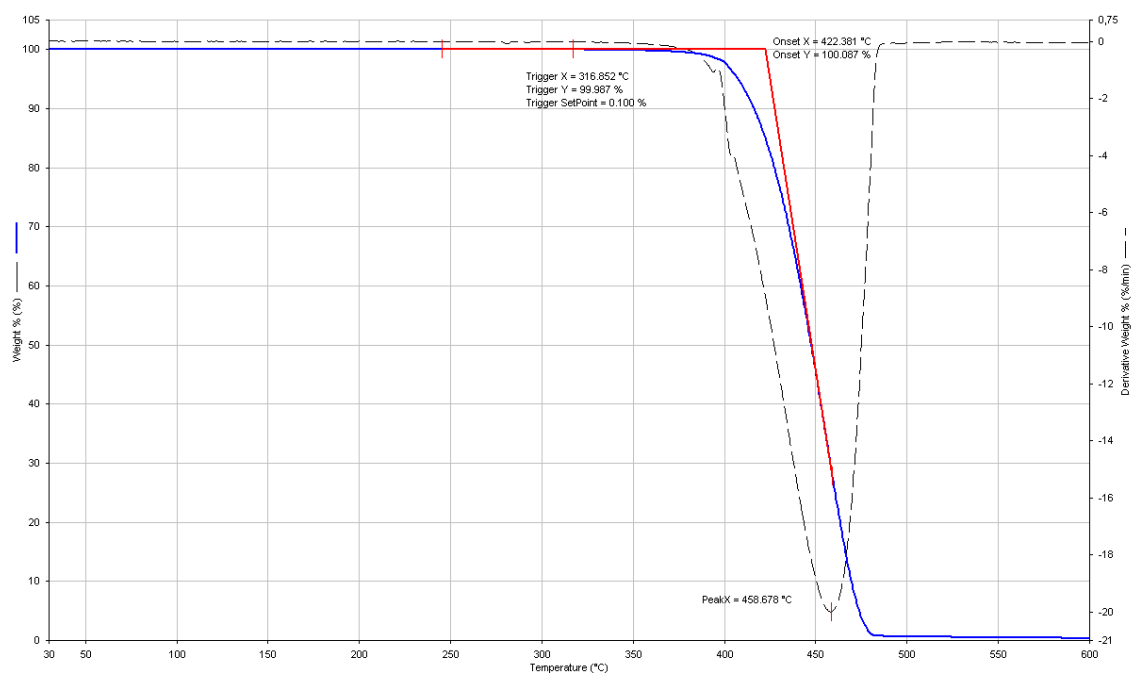
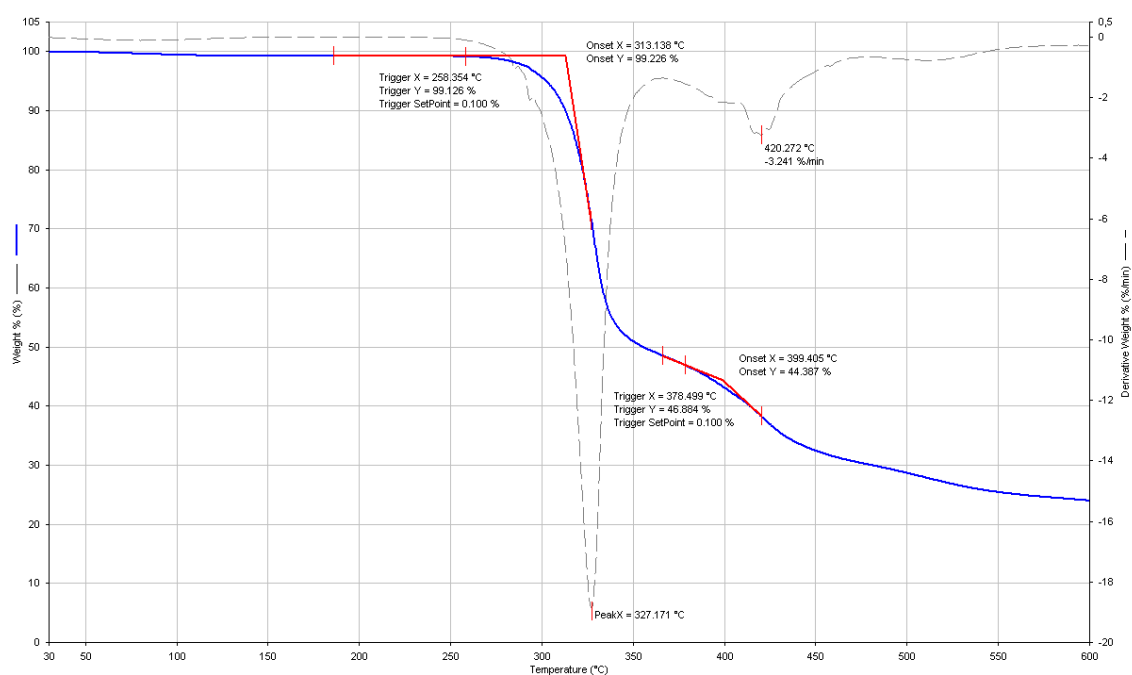
Abb. 7-34: TGA-Messung von [TEA][BF₄]

Abb. 7-35: TGA-Messung von [EMIM][DCA]

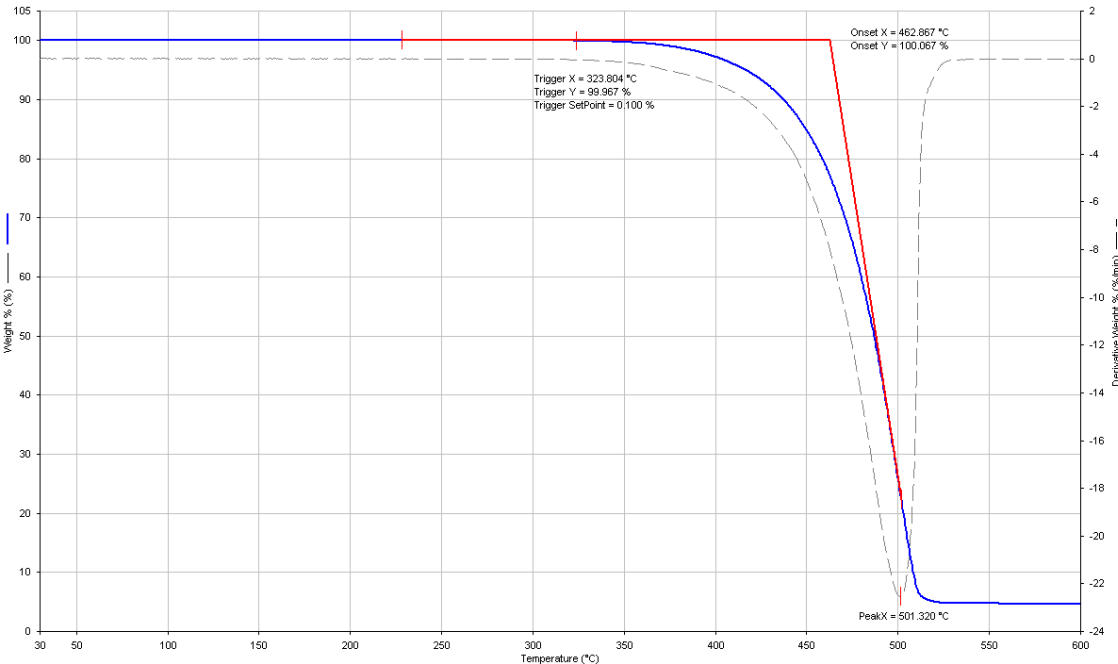


Abb. 7-36: TGA-Messung von [EMIM][NTf₂]

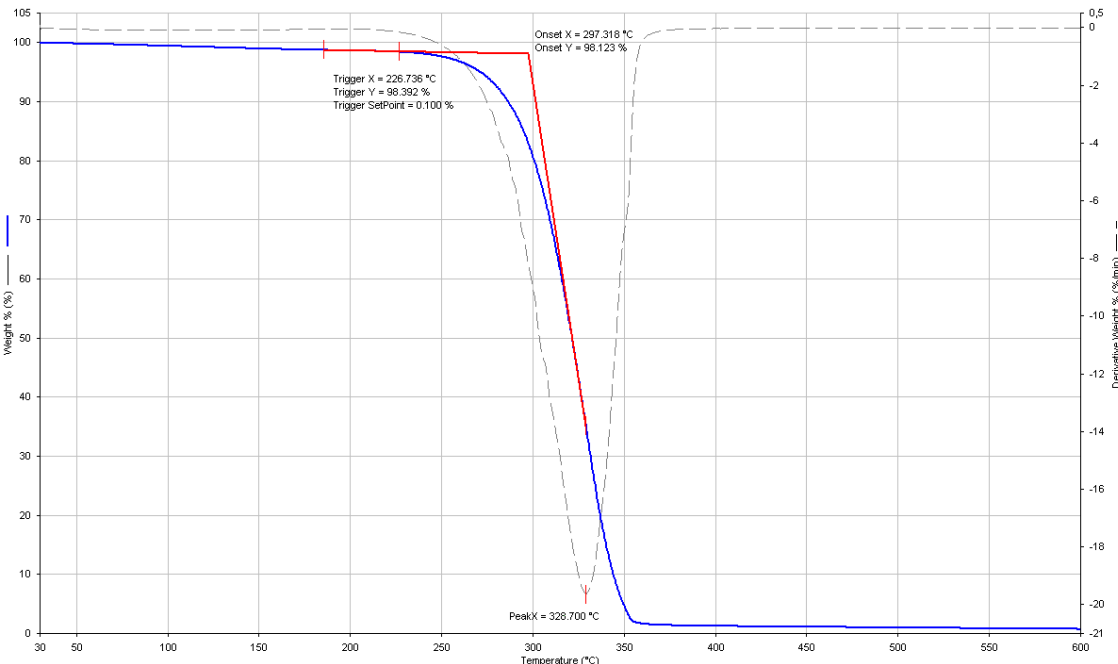


Abb. 7-37: TGA-Messung von [PMIM]I

7.4 Produktverteilung und Langzeitstabilität

[EMIM][BF ₂ Ox], RT					[EMIM][BF ₂ Ox], 60 °C				
Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	0,0 %	0,6 %	99,1 %	0,3 %	0	0,0 %	0,6 %	99,1 %	0,3 %
9	0,0 %	1,1 %	98,5 %	0,4 %	9	0,6 %	1,3 %	96,9 %	1,2 %
29	0,0 %	1,0 %	98,4 %	0,6 %	29	1,7 %	0,9 %	95,4 %	2,0 %
44	0,0 %	1,1 %	98,2 %	0,7 %	43	2,1 %	1,0 %	94,2 %	2,7 %
73	0,0 %	1,1 %	98,0 %	0,9 %	65	3,3 %	0,6 %	92,7 %	3,4 %
105	0,3 %	1,2 %	97,6 %	0,9 %	111	5,6 %	0,4 %	88,3 %	5,7 %
170	0,5 %	1,1 %	97,2 %	1,2 %	170	6,2 %	0,0 %	88,0 %	5,8 %

[BMIM][BF ₂ Ox], RT					[BMIM][BF ₂ Ox], 60 °C				
Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	0,0 %	0,9 %	98,9 %	0,2 %	0	0,0 %	0,9 %	98,9 %	0,2 %
9	0,0 %	0,9 %	98,6 %	0,5 %	9	0,6 %	1,3 %	97,1 %	1,0 %
29	0,0 %	1,3 %	98,1 %	0,6 %	29	1,7 %	0,9 %	95,6 %	1,8 %
44	0,0 %	1,2 %	98,2 %	0,6 %	43	2,3 %	0,9 %	94,5 %	2,3 %
73	0,2 %	1,3 %	97,9 %	0,6 %	65	3,6 %	0,6 %	92,5 %	3,3 %
105	0,3 %	1,3 %	97,6 %	0,8 %	111	5,4 %	0,4 %	88,8 %	5,4 %
170	0,5 %	1,2 %	97,3 %	1,0 %	170	5,7 %	0,2 %	88,8 %	5,3 %

[TEA][BF ₂ Ox], RT					[TEA][BF ₂ Ox], 60 °C				
Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	0,0 %	0,8 %	98,4 %	0,8 %	0	0,0 %	0,8 %	98,4 %	0,8 %
7	0,0 %	0,4 %	99,1 %	0,5 %	7	1,0 %	0,9 %	96,4 %	1,7 %
22	0,0 %	0,7 %	98,8 %	0,5 %	22	3,2 %	0,4 %	92,5 %	3,9 %
37	0,0 %	0,4 %	99,1 %	0,5 %	36	4,2 %	0,6 %	90,6 %	4,6 %
66	0,0 %	0,5 %	98,9 %	0,6 %	58	4,4 %	0,3 %	90,5 %	4,8 %
98	0,0 %	0,4 %	99,0 %	0,6 %	104	4,6 %	0,4 %	90,1 %	4,9 %
163	0,2 %	0,5 %	98,6 %	0,7 %	163	4,6 %	0,1 %	90,6 %	4,7 %

Li[BF ₂ Ox], RT					Li[BF ₂ Ox], 60 °C				
Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ox) ₂] ⁻	[B ₂ F ₂ Ox ₃] ⁻	[BF ₂ Ox] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	0,0 %	0,0 %	99,7 %	0,3 %	0	0,0 %	0,0 %	99,7 %	0,3 %
7	0,0 %	0,0 %	99,7 %	0,3 %	7	0,0 %	0,0 %	100,0 %	0,0 %
22	0,0 %	0,0 %	99,8 %	0,2 %	22	0,0 %	0,0 %	99,9 %	0,1 %
37	0,0 %	0,0 %	99,8 %	0,2 %	36	0,0 %	0,0 %	100,0 %	0,0 %
66	0,0 %	0,0 %	99,8 %	0,2 %	58	0,0 %	0,0 %	100,0 %	0,0 %
98	0,0 %	0,0 %	99,8 %	0,2 %	104	0,0 %	0,0 %	100,0 %	0,0 %
163	0,0 %	0,0 %	99,8 %	0,2 %	163	0,0 %	0,0 %	100,0 %	0,0 %

Tab. 7-6: ¹¹B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze.

[EMIM][BF ₂ Ma], RT				[EMIM][BF ₂ Ma], 60 °C			
Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	5,6 %	88,8 %	5,6 %	0	5,6 %	88,8 %	5,6 %
6	5,6 %	88,4 %	6,0 %	6	7,6 %	84,5 %	7,9 %
16	5,9 %	88,0 %	6,1 %	16	7,7 %	84,4 %	7,9 %
38	6,3 %	87,4 %	6,3 %	40	7,1 %	84,9 %	8,0 %
77	6,5 %	87,0 %	6,5 %	77	-	82,7 %	-
128	6,8 %	86,4 %	6,8 %	112	-	74,3 %	-

[BMIM][BF ₂ Ma], RT				[BMIM][BF ₂ Ma], 60 °C			
Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	4,7 %	90,0 %	5,3 %	0	4,7 %	90,0 %	5,3 %
6	4,7 %	89,7 %	5,6 %	6	4,8 %	89,3 %	5,9 %
16	4,6 %	89,6 %	5,8 %	16	4,7 %	89,4 %	5,9 %
38	4,6 %	89,7 %	5,7 %	40	4,1 %	89,2 %	6,7 %
77	4,7 %	89,6 %	5,7 %	77	-	86,2 %	-
128	4,7 %	89,6 %	5,7 %	112	-	78,7 %	-

[TEA][BF ₂ Ma], RT				[TEA][BF ₂ Ma], 60 °C			
Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	6,1 %	87,2 %	6,7 %	0	6,1 %	87,2 %	6,7 %
5,5	6,5 %	87,2 %	6,3 %	5,5	13,1 %	74,7 %	12,2 %
12	6,6 %	86,8 %	6,6 %	12	13,8 %	73,0 %	13,2 %
22	6,7 %	86,5 %	6,8 %	22	14,0 %	71,9 %	14,1 %
44	7,0 %	86,2 %	6,8 %	46	14,0 %	72,4 %	13,6 %
83	7,2 %	85,8 %	7,0 %	83	14,0 %	72,2 %	13,8 %
134	7,3 %	85,4 %	7,3 %	118	14,0 %	72,3 %	13,7 %

Li[BF ₂ Ma], RT				Li[BF ₂ Ma], 60 °C			
Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[B(Ma) ₂] ⁻	[BF ₂ Ma] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	8,8 %	81,1 %	10,1 %	0	8,8 %	81,1 %	10,1 %
5,5	8,7 %	81,6 %	9,7 %	5,5	6,9 %	85,9 %	7,2 %
12	8,3 %	82,3 %	9,4 %	12	6,5 %	86,4 %	7,1 %
22	8,4 %	82,4 %	9,2 %	22	6,1 %	87,1 %	6,8 %
44	8,0 %	82,8 %	9,2 %	46	6,3 %	87,1 %	6,6 %
83	7,8 %	83,0 %	9,2 %	83	6,2 %	87,2 %	6,6 %

Tab. 7-7: ¹¹B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-mono(malonato)borat-Salze.

[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂], RT					[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂], 60 °C				
Tage	[BF(Ac) ₃] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₃ Ac] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[BF(Ac) ₃] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₃ Ac] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	17,3 %	46,2 %	31,9 %	4,6 %	0	17,3 %	46,2 %	31,9 %	4,6 %
10	17,6 %	45,6 %	32,2 %	4,5 %	6	17,1 %	46,3 %	31,9 %	4,7 %
24	17,8 %	45,9 %	31,8 %	4,5 %	19	17,4 %	46,0 %	32,0 %	4,6 %
39	18,3 %	46,4 %	32,1 %	3,2 %	39	18,0 %	46,1 %	32,5 %	3,4 %
90	18,6 %	45,2 %	31,8 %	4,4 %	74	17,5 %	46,3 %	31,6 %	4,6 %
165	18,2 %	45,1 %	32,3 %	4,4 %	152	17,6 %	45,3 %	32,3 %	4,8 %
257	17,1 %	46,0 %	32,4 %	4,5 %	257	17,9 %	45,2 %	32,2 %	4,7 %

[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂], RT					[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂], 60 °C				
Tage	[BF(Ac) ₃] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₃ Ac] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[BF(Ac) ₃] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₃ Ac] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	16,8 %	45,3 %	33,1 %	4,8 %	0	16,8 %	45,3 %	33,1 %	4,8 %
10	16,1 %	45,9 %	33,4 %	4,6 %	6	15,9 %	46,2 %	33,3 %	4,6 %
24	17,0 %	45,0 %	33,4 %	4,6 %	19	15,9 %	46,2 %	33,3 %	4,6 %
39	15,9 %	47,0 %	33,8 %	3,3 %	39	16,8 %	46,1 %	33,6 %	3,5 %
90	16,5 %	45,7 %	33,4 %	4,4 %	74	15,6 %	46,4 %	33,3 %	4,7 %
165	17,0 %	45,4 %	33,3 %	4,3 %	152	16,2 %	45,2 %	33,7 %	4,9 %
257	16,2 %	45,6 %	33,7 %	4,5 %	257	17,4 %	44,0 %	33,8 %	4,8 %

[TEA][BF ₂ (Ac) ₂], RT					[TEA][BF ₂ (Ac) ₂], 60 °C				
Tage	[BF(Ac) ₃] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₃ Ac] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[BF(Ac) ₃] ⁻	[BF ₂ (Ac) ₂] ⁻	[BF ₃ Ac] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	15,2 %	44,0 %	35,4 %	5,4 %	0	15,2 %	44,0 %	35,4 %	5,4 %
14	15,1 %	44,7 %	35,0 %	5,2 %	6	15,0 %	44,2 %	35,2 %	5,6 %
46	16,7 %	42,8 %	35,4 %	5,1 %	52	15,4 %	44,2 %	35,1 %	5,3 %
111	16,7 %	45,0 %	33,5 %	4,8 %	111	14,2 %	45,0 %	35,2 %	5,6 %
173	14,7 %	43,6 %	35,9 %	5,8 %	173	14,9 %	44,8 %	34,8 %	5,4 %

Tab. 7-8: ¹¹B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-bis(acetato)borat-Salze.

[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂], RT					[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂], 60 °C				
Tage	[BF(TFA) ₃] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	[BF ₃ TFA] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[BF(TFA) ₃] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	[BF ₃ TFA] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	14,5 %	54,0 %	31,0 %	0,5 %	0	14,5 %	54,0 %	31,0 %	0,5 %
8	13,7 %	59,2 %	25,5 %	1,6 %	7	14,6 %	58,1 %	24,3 %	3,0 %
42	13,9 %	55,3 %	30,4 %	0,4 %	29	14,7 %	55,4 %	29,5 %	0,4 %
69	14,1 %	55,4 %	30,1 %	0,4 %	75	14,1 %	59,7 %	24,2 %	2,0 %
134	13,3 %	58,5 %	27,8 %	0,4 %	134	14,5 %	55,4 %	29,7 %	0,4 %

[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂], RT					[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂], 60 °C				
Tage	[BF(TFA) ₃] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	[BF ₃ TFA] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[BF(TFA) ₃] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	[BF ₃ TFA] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	16,2 %	54,5 %	28,9 %	0,4 %	0	16,2 %	54,5 %	28,9 %	0,4 %
8	15,4 %	61,0 %	20,5 %	3,1 %	7	16,5 %	59,3 %	20,4 %	3,8 %
42	15,2 %	57,0 %	27,5 %	0,3 %	29	16,5 %	56,9 %	26,3 %	0,3 %
69	15,2 %	55,9 %	28,5 %	0,4 %	75	17,0 %	59,5 %	21,5 %	2,0 %
134	14,6 %	59,7 %	25,4 %	0,3 %	134	15,6 %	57,7 %	26,4 %	0,3 %

[TEA][BF ₂ (TFA) ₂], RT					[TEA][BF ₂ (TFA) ₂], 60 °C				
Tage	[BF(TFA) ₃] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	[BF ₃ TFA] ⁻	[BF ₄] ⁻	Tage	[BF(TFA) ₃] ⁻	[BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	[BF ₃ TFA] ⁻	[BF ₄] ⁻
0	14.8 %	62.7 %	19.9 %	2.6 %	0	14.8 %	62.7 %	19.9 %	2.6 %
15	13.9 %	57.6 %	28.1 %	0.4 %	15	14.6 %	57.5 %	27.5 %	0.4 %
30	13.6 %	62.4 %	22.1 %	1.9 %	29	14.6 %	60.6 %	23.3 %	1.5 %
67	12.9 %	65.2 %	19.9 %	2.0 %	51	14.6 %	58.1 %	26.9 %	0.4 %
91	12.8 %	64.3 %	22.5 %	0.4 %	97	14.5 %	60.8 %	23.6 %	1.1 %
156	14.6 %	61.6 %	23.6 %	0.2 %	156	13.9 %	58.2 %	27.6 %	0.3 %

Tab. 7-9: ¹¹B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze.

7.5 Hydrolyseverhalten (NMR)

δ / ppm	21 – 17	7,4	5,2	4,2	3,5	?	2,7	0,1	–1,5
Multiplett	sb	s	sb / d	d (13Hz)	s	d	s	q (14Hz)	s
Zuordnung	H ₃ BO ₃	[B(Ox) ₂] [–]	?	[BF(OH) ₃] [–]	[BF ₂ (OH) ₂] [–]	[(BFOx) ₂ Ox] [–]	[BF ₂ Ox] [–]	[BF ₃ OH] [–]	[BF ₄] [–]
t / min	Relativer Anteil (Integration, Summe = 100) / %								
0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	99,1	0,0	0,3
30	1,9	0,3	0,0	0,4	0,9	0,0	91,1	4,5	0,9
90	5,6	0,2	0,0	2,6	1,0	0,0	73,5	14,4	2,7
150	10,3	0,1	0,0	5,5	0,8	0,0	56,4	19,0	7,9
210	13,5	0,0	0,4	8,5	0,7	0,0	42,9	19,2	14,8
270	15,5	0,0	0,8	11,0	0,5	0,0	32,7	18,3	21,2
330	18,1	0,0	2,4	12,6	0,4	0,0	24,1	17,0	25,4
450	21,3	0,0	4,3	14,6	0,2	0,0	13,6	14,5	31,5
570	23,0	0,0	5,2	14,9	0,1	0,0	8,6	13,4	34,8
691	23,4	0,0	5,8	15,2	0,1	0,0	5,9	12,8	36,8
811	24,3	0,0	6,1	15,4	0,0	0,0	4,7	12,3	37,2
931	24,5	0,0	5,9	15,7	0,0	0,0	4,0	11,9	38,0
1051	25,0	0,0	5,9	15,7	0,0	0,0	3,6	11,7	38,1
1352	25,3	0,0	6,2	15,5	0,0	0,0	3,4	11,7	37,9
2550	25,9	0,0	6,2	15,9	0,0	0,0	3,3	11,6	37,1

Tab. 7-10: ¹¹B-NMR-Daten der [BF₂Ox][–]-Hydrolyse.
Die Zuordnung der Signale bei 5,2 ppm, 4,2 ppm und 3,5 ppm ist unsicher.

δ / ppm	–135,9	–143,9	–148,6	–150,4	–152,4
Multiplett	t (6 Hz)	q (14 Hz)	m	s + s	s + s
Zuordnung	?	[BF ₃ OH] [–]	[BF(OH) ₃] [–]	[BF ₄] [–]	[BF ₂ Ox] [–]
t / min	Relativer Anteil (Integration, Summe = 100) / %				
0	0,0	0,0	0,0	0,8	99,2
82	0,0	12,5	0,0	1,5	86,0
153	0,0	24,0	0,0	6,0	70,0
210	0,0	27,5	1,7	8,9	61,9
405	0,0	27,9	5,3	32,1	34,7
790	0,6	21,6	8,7	56,6	12,5
1605	1,5	17,7	7,6	69,9	3,3
2940	0,0	19,5	7,2	69,8	3,5

Tab. 7-11: ¹⁹F-NMR-Daten der [BF₂Ox][–]-Hydrolyse.
Die Zuordnung der Signale bei –135,9 ppm und –148,6 ppm ist unsicher.

7.5 Hydrolyseverhalten (NMR)

δ / ppm	21 – 17	3,1	2,2	0,9	0,2	–1,5
Multiplett	sb	s	sb / d	s	q (14 Hz)	s
Zuordnung	H ₃ BO ₃	[B(Ma) ₂] [–]	?	[BF ₂ Ma] [–]	[BF ₃ OH] [–]	[BF ₄] [–]
t / min	Relativer Anteil (Integration, Summe = 100) / %					
0	1,3	5,7	0,0	86,5	0,0	6,5
1446	3,6	5,3	0,0	81,2	3,3	6,6
2903	6,6	4,5	0,0	75,7	6,4	6,8
4421	10,0	3,5	0,3	69,4	9,1	7,7
5785	12,6	3,1	0,5	63,8	11,3	8,7
10159	20,7	1,6	1,3	49,1	14,3	13,0
13085	24,0	1,1	1,7	41,0	15,7	16,5
15849	28,1	0,8	2,0	33,5	16,8	18,8
20237	30,3	0,3	2,8	26,5	18,5	21,6
25816	34,3	0,0	3,0	17,9	19,8	25,0
35985	39,7	0,0	4,2	9,2	20,4	26,5
46179	42,2	0,0	4,3	4,9	21,2	27,4
60305	44,5	0,0	4,9	2,4	21,1	27,1

Tab. 7-12: ¹¹B-NMR-Daten der [BF₂Ma][–]-Hydrolyse.
Die Zuordnung des Signals bei 2,2 ppm ist unklar.

δ / ppm	–129,6	–143,4	–146,3 – –147,2	–150,4
Multiplett	s	q (15 Hz)	m	s + q
Zuordnung	?	[BF ₃ OH] [–]	[BF ₂ Ma] [–]	[BF ₄] [–]
t / min	Relativer Anteil (Integration, Summe = 100) / %			
0	0,0	0,0	87,2	12,8
221	0,0	0,0	86,7	13,3
2565	1,6	11,9	72,4	14,1
8541	2,3	19,7	56,0	22,0
13081	3,6	23,0	43,8	29,6
17051	4,6	24,8	34,1	36,5
21994	6,2	27,2	23,3	43,3
31887	7,4	30,5	11,2	50,9
45861	9,3	31,4	3,9	55,4
60347	11,2	31,8	1,5	55,5

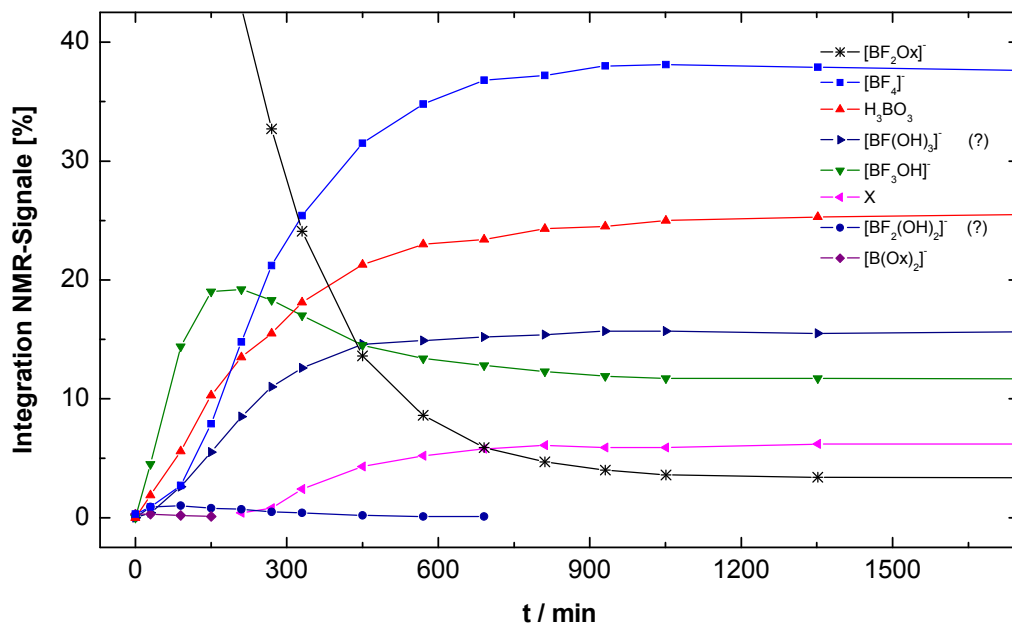
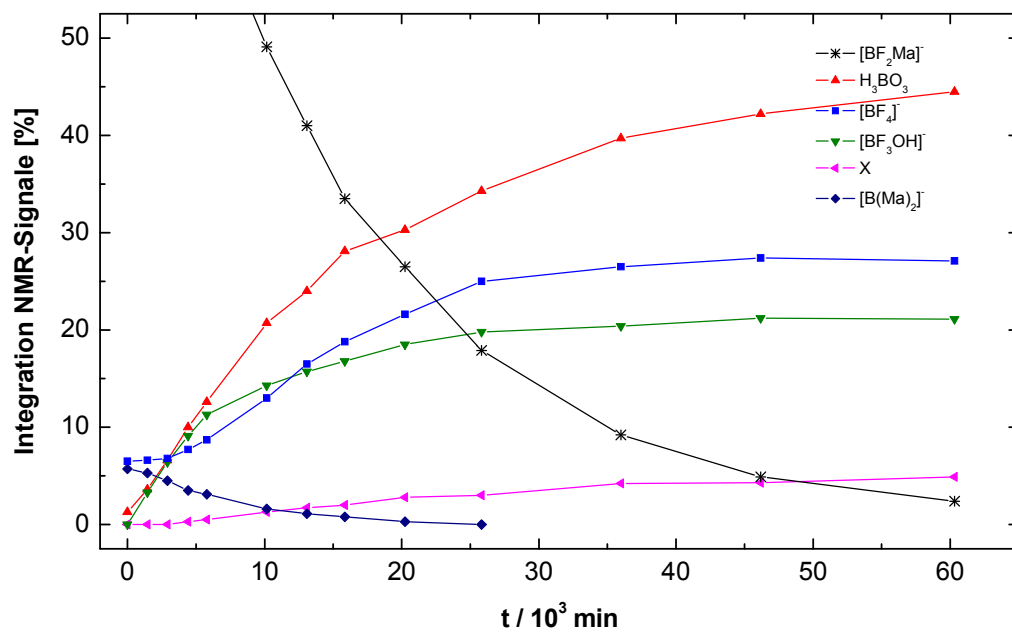
Tab. 7-13: ¹⁹F-NMR-Daten der [BF₂Ma][–]-Hydrolyse.
Die Zuordnung des Signals bei –129,6 ppm ist unklar.

δ / ppm	21 – 17	0,25	–0,3 – –1,3	–1,55
Multiplett	sb	q (14 Hz)	d (22 Hz), t (14 Hz), s	s
Zuordnung	H ₃ BO ₃	[BF ₃ OH] [–]	[BF(Ac) ₃] [–] [BF ₂ (Ac) ₂] [–] [BF ₃ Ac] [–]	[BF ₄] [–]
t / min	Relativer Anteil (Integration, Summe = 100) / %			
0	0,0	0,0	95,4	4,6
8	5,2	21,4	68,9	4,7
23	9,3	47,2	38,5	5,0
37	13,5	58,0	22,9	5,6
51	16,9	62,6	14,8	5,7
66	19,9	64,7	9,8	5,6
80	20,5	67,4	6,4	5,7
104	22,5	67,9	3,7	5,9
130	23,4	68,0	2,8	5,8
153	24,5	67,8	1,7	6,0
177	25,0	67,7	1,1	6,2
226	25,5	67,8	0,0	6,7

Tab. 7-14: ¹¹B-NMR-Daten der [BF₂(Ac)₂][–]-Hydrolyse.

δ / ppm	–143,4	–145,6 – –147,0	–150,4
Multiplett	q (15 Hz)	q (21 Hz), q (14 Hz), q (7 Hz)	s + s
Zuordnung	[BF ₃ OH] [–]	[BF(Ac) ₃] [–] [BF ₂ (Ac) ₂] [–] [BF ₃ Ac] [–]	[BF ₄] [–]
t / min	Relativer Anteil (Integration, Summe = 100) / %		
0	0,0	88,7	8,3
35	64,7	23,9	8,8
104	82,4	5,6	9,1
250	87,1	0,0	10,1
597	86,4	0,0	11,0
765	86,3	0,0	11,1
1278	83,5	0,0	13,6

Tab. 7-15: ¹⁹F-NMR-Daten der [BF₂(Ac)₂][–]-Hydrolyse.

Abb. 7-38: ^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Verlaufs (Ausschnittsvergrößerung).Abb. 7-39: ^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse-Verlaufs (Ausschnittsvergrößerung).

7.6 Leitfähigkeitsmessungen

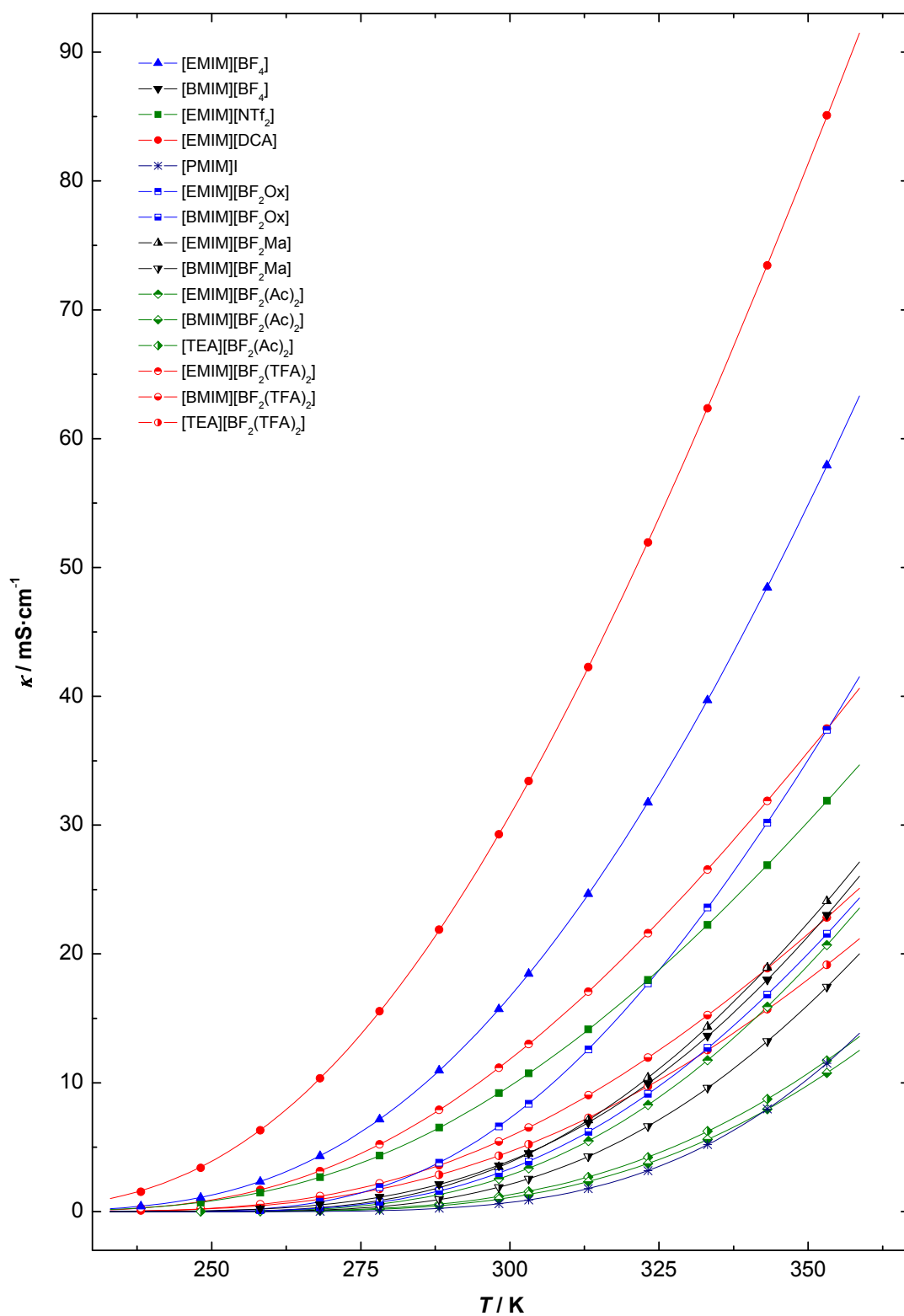


Abb. 7-40: Auftragung aller gemessenen IL-Leitfähigkeiten mit VFT-Fits.

[EMIM][BF ₄]		[BMIM][BF ₄]		[EMIM][NTf ₂]		[EMIM][DCA]		[PMIM]I	
θ	κ	θ	κ	θ	κ	θ	κ	θ	κ
[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]
-35,001	0,4188	-	-	-	-	-35,000	1,546	-	-
-25,001	1,0876	-	-	-25,001	0,7050	-24,999	3,404	-	-
-15,000	2,3327	-15,000	0,2318	-15,000	1,4754	-15,000	6,305	-	-
-4,998	4,3160	-5,004	0,5477	-4,998	2,6707	-5,000	10,352	-5,000	0,02845
5,002	7,1684	4,997	1,1367	5,002	4,3466	5,002	15,558	5,002	0,09814
14,999	10,962	14,999	2,1159	14,999	6,5264	14,998	21,886	14,998	0,2655
25,000	15,725	24,997	3,5870	25,000	9,2098	24,999	29,281	24,999	0,6186
30,002	18,466	30,002	4,5427	30,002	10,736	30,000	33,421	30,000	0,9063
40,001	24,658	39,999	6,9129	40,001	14,139	39,999	42,263	40,000	1,7825
50,002	31,759	49,999	9,9417	50,002	17,989	49,998	51,945	49,998	3,1756
60,001	39,698	60,001	13,640	59,998	22,244	60,002	62,359	60,002	5,2074
69,999	48,434	70,003	17,999	70,000	26,887	70,001	73,435	69,998	7,9716
80,001	57,938	80,001	23,015	80,001	31,890	80,002	85,093	80,000	11,526

Tab. 7-16: Leitfähigkeits-Messergebnisse der Standard-ILs.

[EMIM][BF ₂ Ox]		[BMIM][BF ₂ Ox]		[EMIM][BF ₂ Ma]		[BMIM][BF ₂ Ma]	
θ	κ	θ	κ	θ	κ	θ	κ
[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]	[°C]	[mS·cm ⁻¹]
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-15,001	0,0949	-15,001	0,0899	-	-
-5,002	0,7760	-5,003	0,3015	-5,002	0,3256	-5,002	0,1472
4,997	1,8939	4,997	0,7543	4,997	0,8625	4,997	0,4125
15,000	3,8044	14,999	1,6071	15,000	1,8674	14,999	0,9494
24,997	6,6187	24,997	2,9760	24,997	3,4562	24,997	1,8861
30,001	8,3758	30,001	3,8898	30,001	4,5028	30,002	2,5442
40,003	12,596	40,004	6,1880	40,003	7,1031	40,001	4,2775
50,001	17,706	50,001	9,1380	50,001	10,396	50,003	6,6267
60,002	23,607	60,004	12,702	60,001	14,351	60,001	9,6103
70,002	30,187	70,004	16,848	70,003	18,942	70,003	13,227
80,001	37,383	80,004	21,559	80,003	24,107	80,003	17,446

Tab. 7-17: Leitfähigkeits-Messergebnisse der [BF₂Ox]- und [BF₂Ma]-ILs.

[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]		[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]		[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	
θ [°C]	κ [mS·cm ⁻¹]	θ [°C]	κ [mS·cm ⁻¹]	θ [°C]	κ [mS·cm ⁻¹]
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-24,998	0,0079
-15,000	0,0702	-	-	-14,997	0,0304
-4,999	0,2277	-5,004	0,0750	-5,000	0,1021
5,000	0,5957	4,997	0,2028	5,002	0,2655
15,000	1,3236	15,000	0,4722	14,998	0,5875
24,999	2,5394	24,997	0,9661	24,999	1,1665
30,002	3,3643	30,002	1,3273	30,000	1,5773
40,002	5,4893	40,000	2,3214	39,999	2,6849
50,002	8,2890	50,002	3,7353	49,998	4,2250
59,998	11,759	60,002	5,6059	60,002	6,2377
70,000	15,899	70,003	7,9456	69,999	8,7421
79,998	20,692	80,003	10,763	80,000	11,736

Tab. 7-18: Leitfähigkeits-Messergebnisse der [BF₂(Ac)₂]-ILs.

[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]		[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]		[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	
θ [°C]	κ [mS·cm ⁻¹]	θ [°C]	κ [mS·cm ⁻¹]	θ [°C]	κ [mS·cm ⁻¹]
-35,000	0,2750	-35,001	0,0763	-	-
-25,001	0,7596	-25,001	0,2319	-	-
-14,999	1,6852	-15,000	0,5735	-	-
-4,999	3,1537	-4,999	1,1983	-4,999	0,9714
5,002	5,2226	5,002	2,1862	5,000	1,7557
14,999	7,9039	14,998	3,5917	14,999	2,8649
25,000	11,170	25,000	5,4391	25,000	4,3413
30,002	13,009	30,002	6,5284	30,002	5,2230
40,001	17,072	40,002	9,0347	40,002	7,2787
50,002	21,610	50,001	11,952	50,002	9,7230
60,001	26,557	60,000	15,247	59,999	12,535
69,998	31,873	70,000	18,894	70,003	15,697
79,999	37,491	79,999	22,827	80,001	19,147

Tab. 7-19: Leitfähigkeits-Messergebnisse der [BF₂(TFA)₂]-ILs.

Ionic Liquid	κ_0 [mS·cm⁻¹]	B [K]	T_0 [K]	Chi²/DoF	R²
[EMIM][BF ₄]	1421,82 ± 15,51	607,92 ± 3,43	163,23 ± 0,43	0,00049	1
[BMIM][BF ₄]	1461,37 ± 58,95	739,31 ± 12,37	175,02 ± 1,25	0,00039	0,99999
[EMIM][DCA]	1217,44 ± 16,05	511,92 ± 4,06	160,82 ± 0,59	0,00292	1
[EMIM][NTf ₂]	656,86 ± 9,82	571,60 ± 4,64	164,25 ± 0,61	0,00032	1
[PMIM]I	2825,3 ± 256,7	870,62 ± 25,84	194,89 ± 2,06	0,00016	0,99999
[EMIM][BF ₂ Ox]	751,81 ± 6,62	451,39 ± 2,18	202,75 ± 0,29	0,00013	1
[BMIM][BF ₂ Ox]	754,25 ± 24,67	547,49 ± 8,51	199,13 ± 0,99	0,00035	0,99999
[EMIM][BF ₂ Ma]	741,36 ± 6,79	521,19 ± 2,34	201,03 ± 0,28	0,00004	1
[BMIM][BF ₂ Ma]	973,12 ± 34,34	621,57 ± 9,40	198,57 ± 0,98	0,00017	1
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	971,59 ± 23,46	600,71 ± 6,44	197,08 ± 0,70	0,00013	1
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	1014,77 ± 70,10	722,24 ± 19,21	194,27 ± 1,80	0,00017	0,99999
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	1108,62 ± 56,49	743,70 ± 14,57	189,62 ± 1,37	0,00011	0,99999
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	573,50 ± 4,91	487,81 ± 2,47	174,34 ± 0,35	0,00021	1
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	531,24 ± 6,94	552,95 ± 3,79	177,44 ± 0,48	0,00011	1
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	625,37 ± 10,10	642,12 ± 5,03	168,93 ± 0,59	0,00007	1

Tab. 7-20: VFT-Fit-Ergebnisse der Leitfähigkeiten aller untersuchten RTILs.

7.7 Viskositätsmessungen

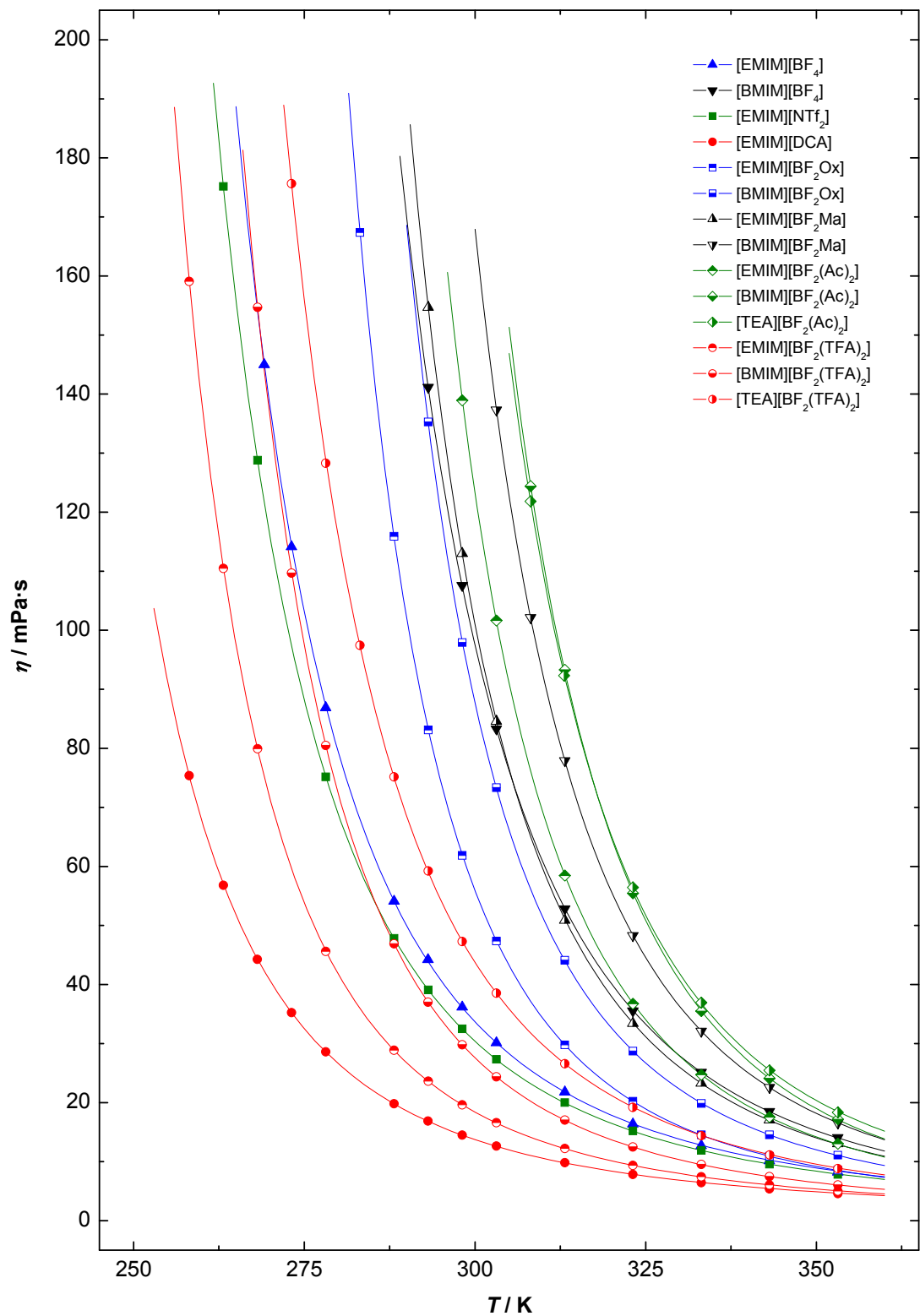


Abb. 7-41: Auftragung aller gemessenen IL-Viskositäten mit VFT-Fits.

θ^a	[EMIM][BF ₄]			[BMIM][BF ₄]			[EMIM][NTf ₂]			[EMIM][DCA]		
	ρ	ν	η	ρ	ν	η	ρ	ν	η	ρ	ν	η
[°C]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]
-15,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1267	66,905	75,382
-10,000	-	-	-	-	-	-	1,5545	112,665	175,139	1,1235	50,566	56,809
-5,000	1,3106 ^b	110,601 ^b	144,953 ^b	-	-	-	1,5495	83,098	128,757	1,1202	39,494	44,242
0,000	1,3076	87,266	114,109	-	-	-	-	-	-	1,1170	31,530	35,219
5,000	1,3038	66,632	86,876	-	-	-	1,5394	48,808	75,134	1,1138	25,665	28,585
15,000	1,2963	41,732	54,097	-	-	-	1,5293	31,240	47,775	1,1073	17,894	19,814
20,000	1,2925	34,190	44,192	1,2059	117,021	141,114	1,5243	25,633	39,072	1,1040	15,264	16,852
25,000	1,2888	28,064	36,168	1,2023	89,463	107,561	1,5193	21,362	32,456	1,1008	13,168	14,495
30,000	1,2850	23,447	30,130	1,1987	69,487	83,295	1,5143	18,027	27,298	1,0975	11,502	12,623
40,000	1,2775	17,040	21,767	1,1916	44,320	52,810	1,5043	13,277	19,973	1,0910	8,981	9,798
50,000	1,2699	12,876	16,351	1,1845	29,994	35,526	1,4943	10,150	15,167	1,0844	7,218	7,827
60,000	1,2624	10,058	12,697	1,1773	21,324	25,106	1,4844	7,996	11,869	1,0779	5,962	6,426
70,000	1,2548	8,064	10,118	1,1703	15,788	18,476	1,4744	6,467	9,535	1,0713	5,000	5,356
80,000	1,2473	6,601	8,234	1,1632	12,084	14,056	1,4645	5,343	7,826	1,0647	4,277	4,554

Tab. 7-21: Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der Standard-ILs. ^a: $\pm < 0,004$ °C. ^b: $\theta = 4,000$ °C.

θ^a	[EMIM][BF ₂ Ox]			[BMIM][BF ₂ Ox]			[EMIM][BF ₂ Ma]			[BMIM][BF ₂ Ma]		
	ρ	ν	η	ρ	ν	η	ρ	ν	η	ρ	ν	η
[°C]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]
10,000	1,3518	123,782	167,331	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,000	1,3468	86,044	115,882	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20,000	1,3418	61,916	83,077	1,2630	107,099	135,270	1,3348	115,889	154,688	-	-	-
25,000	1,3368	46,271	61,854	1,2585	77,786	97,896	1,3305	84,930	113,002	-	-	-
30,000	1,3318	35,546	47,341	1,2540	58,451	73,300	1,3263	63,746	84,546	1,2543	109,453	137,286
35,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2503	81,661	102,099
40,000	1,3220	22,518	29,769	1,2451	35,397	44,072	1,3179	38,594	50,862	1,2463	62,510	77,906
50,000	1,3122	15,389	20,194	1,2362	23,203	28,684	1,3095	25,503	33,396	1,2384	38,963	48,250
60,000	1,3026	11,150	14,525	1,2273	16,157	19,830	1,3012	17,883	23,269	1,2305	26,070	32,079
70,000	1,2931	8,435	10,907	1,2185	11,933	14,541	1,2929	13,189	17,052	1,2226	18,434	22,538
80,000	1,2837	6,650	8,536	1,2098	9,145	11,064	1,2847	10,143	13,031	1,2148	13,628	16,556

Tab. 7-22: Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der [BF₂Ox]- und [BF₂Ma]-ILs. ^a: $\pm < 0,004$ °C.

θ^a	[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]			[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]			[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]		
	ρ	ν	η	ρ	ν	η	ρ	ν	η
	[°C]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]
25,000	1,2282	113,098	138,902	-	-	-	-	-	-
30,000	1,2243	83,004	101,621	-	-	-	-	-	-
35,000	-	-	-	1,1661	106,663	124,383	1,1273	108,063	121,816
40,000	1,2166	48,041	58,447	1,1624	80,229	93,261	1,1239	82,118	92,290
50,000	1,2089	30,385	36,732	1,1550	47,990	55,428	1,1169	50,513	56,419
60,000	1,2012	20,564	24,702	1,1476	30,913	35,475	1,1101	33,240	36,900
70,000	1,1935	14,692	17,534	1,1401	21,139	24,101	1,1034	23,072	25,457
80,000	1,1858	10,970	13,008	1,1327	15,157	17,168	1,0967	16,732	18,349

Tab. 7-23: Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der [BF₂(Ac)₂]-ILs. ^a: $\pm < 0,004$ °C.

	[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]			[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]			[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]		
θ^a	ρ	ν	η	ρ	ν	η	ρ	ν	η
[°C]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]	[g·cm ⁻³]	[cSt]	[cP]
-15,000	1,4734	107,971	159,083	-	-	-	-	-	-
-10,000	1,4676	75,262	110,458	-	-	-	-	-	-
-5,000	1,4619	54,653	79,897	1,3894	111,315	154,658	-	-	-
0,000	-	-	-	1,3839	79,239	109,660	1,3434	130,722	175,609
5,000	1,4505	31,431	45,590	1,3785	58,365	80,455	1,3385	95,818	128,250
10,000	-	-	-	-	-	-	1,3336	73,060	97,430
15,000	1,4391	20,035	28,832	1,3677	34,261	46,858	1,3287	56,569	75,161
20,000	1,4334	16,470	23,608	1,3623	27,142	36,976	1,3238	44,720	59,198
25,000	1,4277	13,752	19,633	1,3569	21,921	29,745	1,3189	35,852	47,283
30,000	1,4221	11,646	16,561	1,3516	18,002	24,331	1,3140	29,304	38,504
40,000	1,4108	8,653	12,208	1,3410	12,681	17,005	1,3042	20,379	26,578
50,000	1,3996	6,689	9,362	1,3304	9,368	12,463	1,2944	14,828	19,193
60,000	1,3884	5,340	7,414	1,3199	7,195	9,497	1,2846	11,200	14,387
70,000	1,3772	4,367	6,014	1,3095	5,702	7,466	1,2749	8,718	11,114
80,000	1,3661	3,656	4,995	1,2992	4,640	6,028	1,2651	6,954	8,798

Tab. 7-24: Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der [BF₂(TFA)₂]-ILs. ^a: $\pm < 0,004$ °C.

Ionic Liquid	η_0 [10⁻² mPa·s]	B [K]	T_0 [K]	Chi²/DoF	R²
[EMIM][BF ₄]	24,822 ± 1,819	661,60 ± 17,19	165,27 ± 1,51	0,03934	0,99998
[BMIM][BF ₄]	11,112 ± 0,741	897,36 ± 18,35	167,60 ± 1,41	0,01065	1
[EMIM][DCA]	29,267 ± 1,071	524,49 ± 8,01	163,65 ± 0,83	0,00608	0,99999
[EMIM][NTf ₂]	22,716 ± 0,286	684,36 ± 2,94	160,20 ± 0,25	0,00149	1
[PMIM]I	-	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ Ox]	24,594 ± 0,701	543,57 ± 5,23	199,82 ± 0,43	0,00745	1
[BMIM][BF ₂ Ox]	19,555 ± 0,816	631,30 ± 8,91	196,61 ± 0,74	0,00695	1
[EMIM][BF ₂ Ma]	21,817 ± 1,824	646,76 ± 18,17	194,63 ± 1,51	0,03523	0,99999
[BMIM][BF ₂ Ma]	17,438 ± 0,164	717,48 ± 2,20	195,56 ± 0,18	0,00022	1
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	14,491 ± 0,975	714,80 ± 15,38	194,04 ± 1,22	0,01159	1
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	8,003 ± 1,020	893,78 ± 33,42	186,53 ± 2,44	0,01526	0,99999
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	14,202 ± 3,154	784,67 ± 56,05	191,96 ± 4,48	0,05738	0,99998
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	23,527 ± 0,410	550,49 ± 3,35	173,67 ± 0,29	0,00350	1
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	15,998 ± 0,136	653,75 ± 1,80	173,04 ± 0,14	0,00051	1
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	14,861 ± 0,141	777,65 ± 23,02	163,21 ± 1,79	0,06663	0,99998

Tab. 7-25: VFT-Fit-Ergebnisse der Viskositäten aller untersuchten RTILs.

Ionic Liquid	$\log(\eta_0 / 10^{-2} \text{ mPa} \cdot \text{s})$	B [K]	T_0 [K]	Chi²/DoF	R²
[EMIM][BF ₄]	-0,70939 ± 0,00475	720,31 ± 1,55	160,29 ± 0,04	0,00002	1
[BMIM][BF ₄]	-1,02123 ± 0,00663	944,63 ± 2,43	163,79 ± 0,05	0,00001	1
[EMIM][DCA]	-0,50627 ± 0,00558	507,97 ± 1,66	165,52 ± 0,04	0,00003	1
[EMIM][NTf ₂]	-0,76406 ± 0,01337	754,16 ± 4,76	154,52 ± 0,11	0,00009	1
[PMIM]I	-	-	-	-	-
[EMIM][BF ₂ Ox]	-0,79535 ± 0,01730	636,21 ± 4,97	191,76 ± 0,11	0,00012	1
[BMIM][BF ₂ Ox]	-0,88015 ± 0,00816	729,91 ± 2,40	187,84 ± 0,05	0,00003	1
[EMIM][BF ₂ Ma]	-0,69576 ± 0,00808	659,75 ± 2,22	194,10 ± 0,05	0,00004	1
[BMIM][BF ₂ Ma]	-0,84693 ± 0,00511	772,27 ± 1,57	190,74 ± 0,04	0,00001	1
[EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	-1,13585 ± 0,01717	879,10 ± 5,48	182,14 ± 0,12	0,00013	1
[BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	-1,20274 ± 0,01683	963,93 ± 5,75	181,31 ± 0,12	0,00008	1
[TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	-1,20898 ± 0,00765	1012,20 ± 2,66	174,83 ± 0,06	0,00002	1
[EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	-0,66462 ± 0,00225	568,82 ± 0,65	171,98 ± 0,02	0,00001	1
[BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	-0,81360 ± 0,01242	670,81 ± 3,72	170,83 ± 0,09	0,00013	1
[TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	-0,80641 ± 0,00410	760,24 ± 1,45	165,01 ± 0,03	0,00001	1

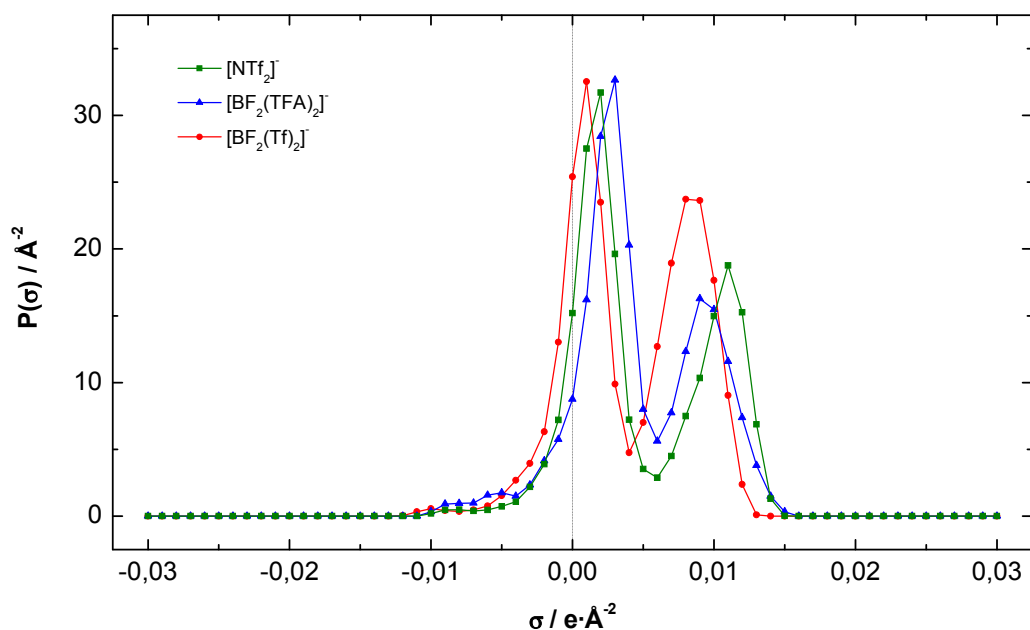
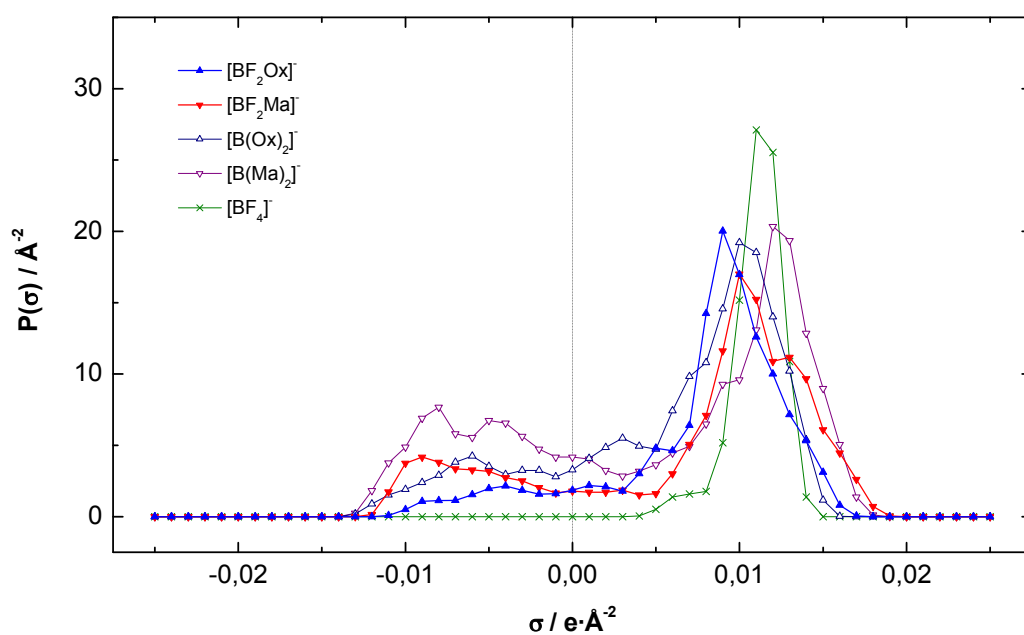
Tab. 7-26: Fit-Ergebnisse der Viskositätsdaten unter jeweiliger Hinzunahme der Viskosität $\eta = 10^{15}$ mPa·s am jeweiligen Glaspunkt (DSC) der RTILs.

θ	$\Lambda_{KCl,aq}^0$	η_{H_2O}	$c_{KCl,aq}$	$\Lambda_{KCl,aq}$	$\eta_{KCl,aq}$
[°C]	[S·cm ² ·mol ⁻¹]	[cP]	[mol·L ⁻¹]	[S·cm ² ·mol ⁻¹]	[cP]
0	81,70	1,787	0,02	138,34	0,8901
5	94,26	1,516	0,05	133,37	0,8899
15	121,07	1,138	0,10	128,96	0,8896
18	129,90	1,053	0,20	124,08	0,8891
25	149,85	0,8903	0,50	117,27	0,8881
35	180,42	0,7194	1,00	111,87	0,8884
45	212,41	0,5963	1,50	108,27	0,8915
55	245,69	0,5044	2,00	105,23	0,8975
			3,00	99,46	0,9199
			4,00	93,46	0,9591

Tab. 7-27: Daten für Abb. 5-51, entnommen aus ^[222] und ^[223].

7.8 COSMO-RS-Berechnungen

Ion	$A / \text{\AA}^2$	$V / \text{\AA}^3$
$[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$	144,9	136,5
$[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$	241,7	276,4

Tab. 7-28: Oberfläche und Volumen von $[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$.Abb. 7-42: Vergleich der Sigmaprofile von $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$.Abb. 7-43: Vergleich der Sigmaprofile von $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$, $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$, $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$, $[\text{B}(\text{Ma})_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$.

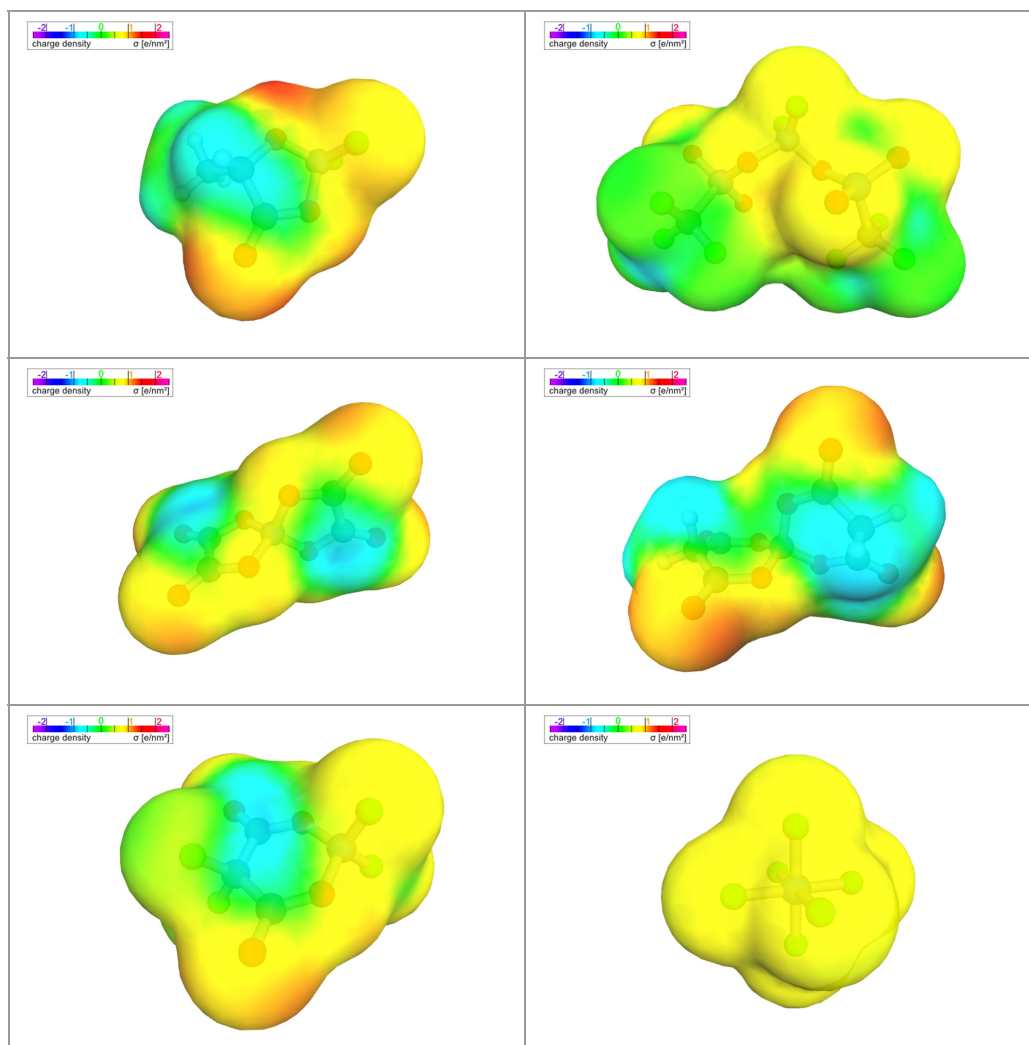
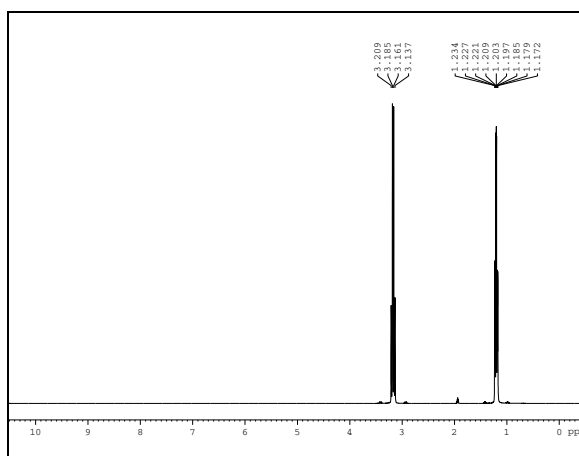
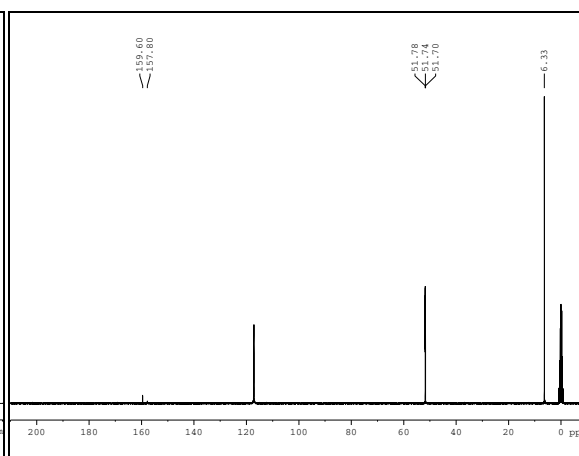
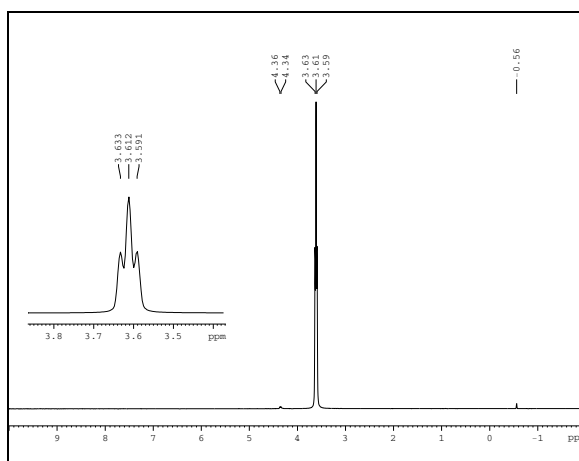
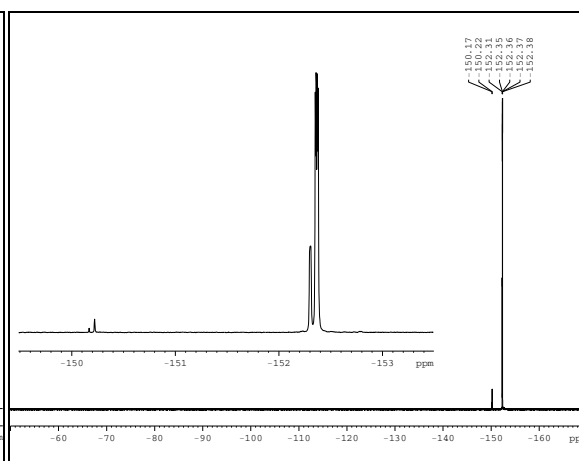
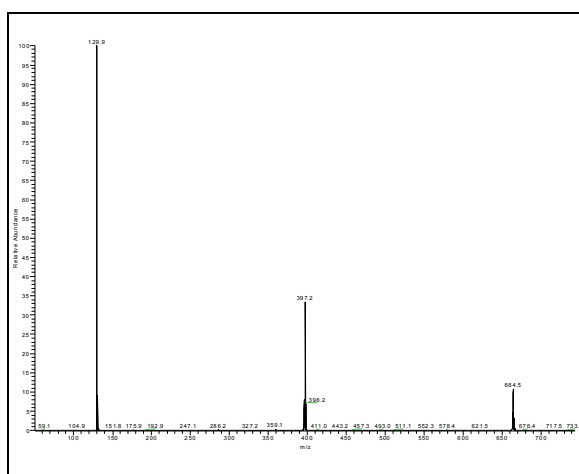
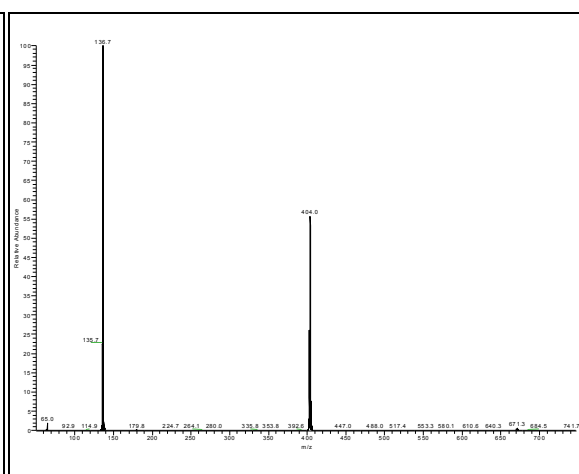


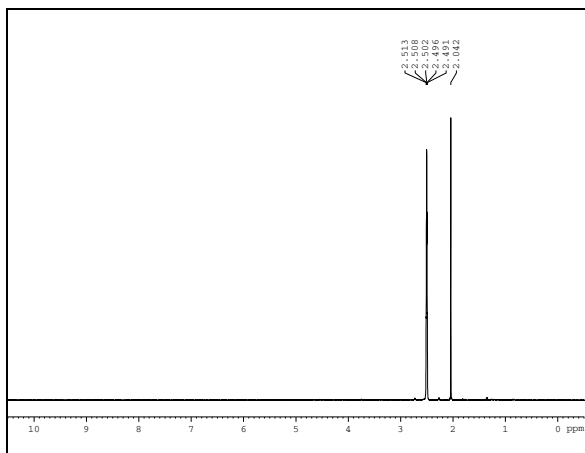
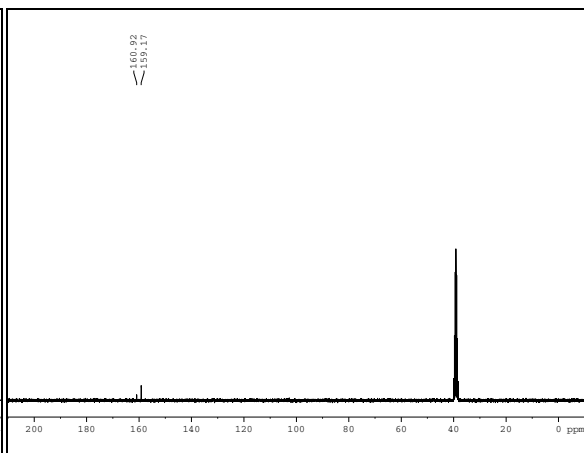
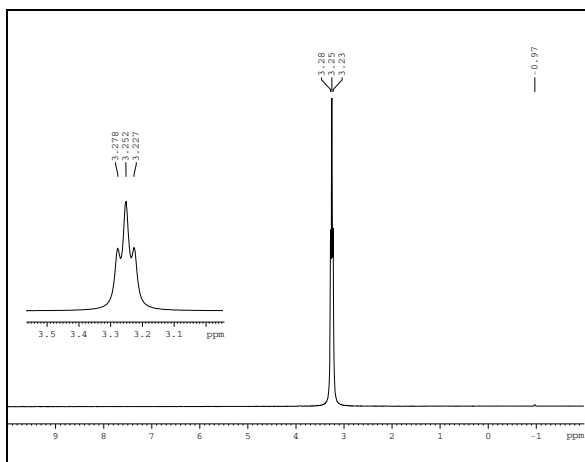
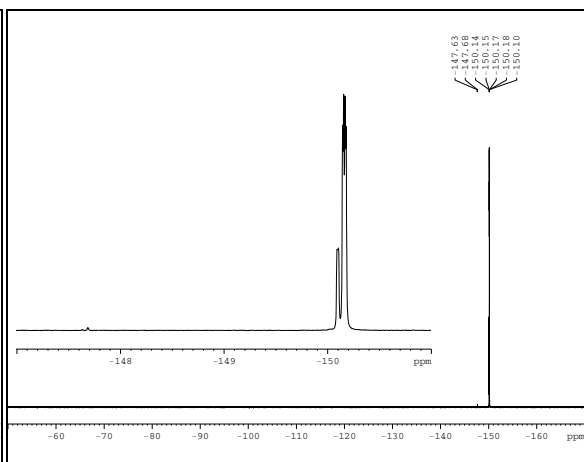
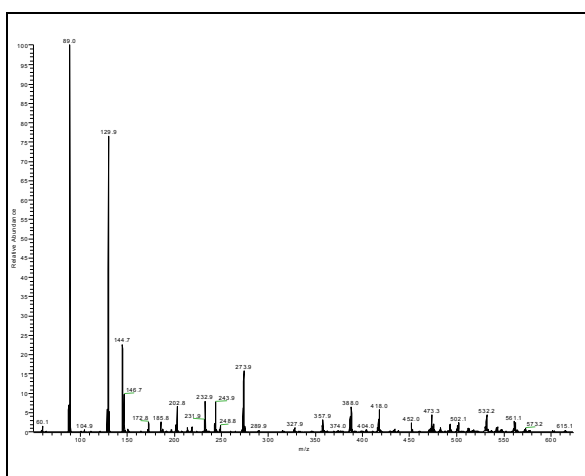
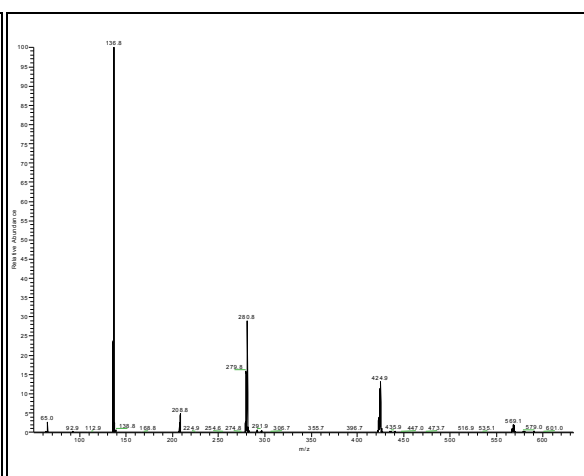
Abb. 7-44: Oberflächenladungsdichten von $[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$ (oben links), $[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$ (oben rechts), $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$ (mittig links), $[\text{B}(\text{Ma})_2]^-$ (mittig rechts), $[\text{BF}_2(\text{F}_2\text{Ma})]^-$ (unten links), $[\text{PF}_6]^-$ (unten rechts).
Größen nicht maßstäblich!

7.9 NMR- und Massenspektren

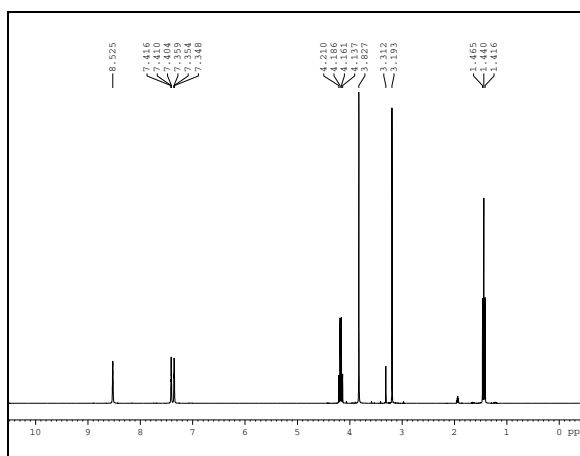
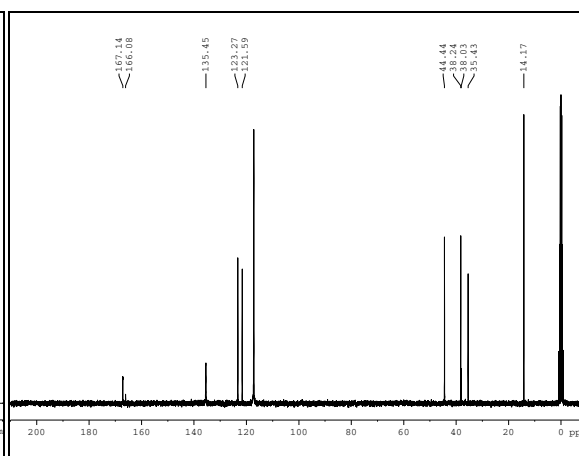
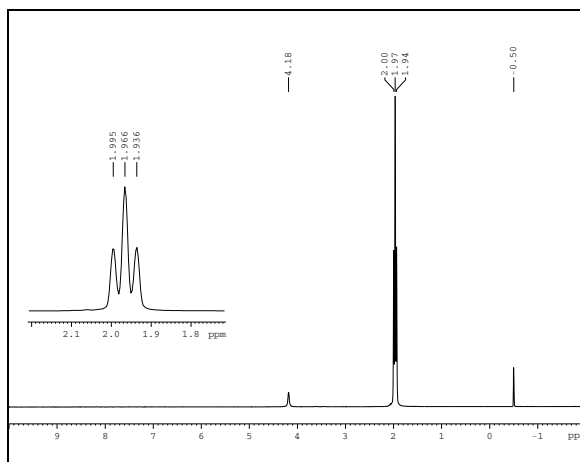
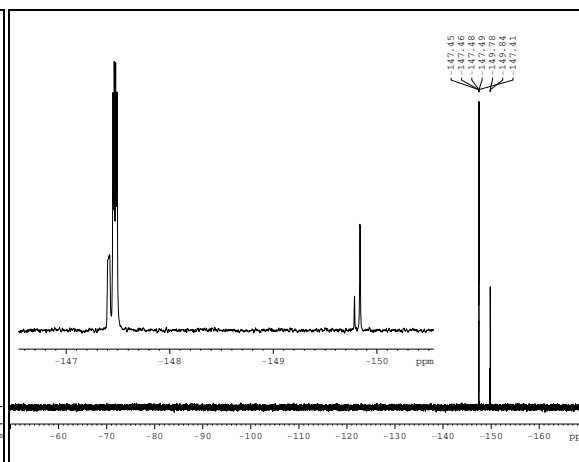
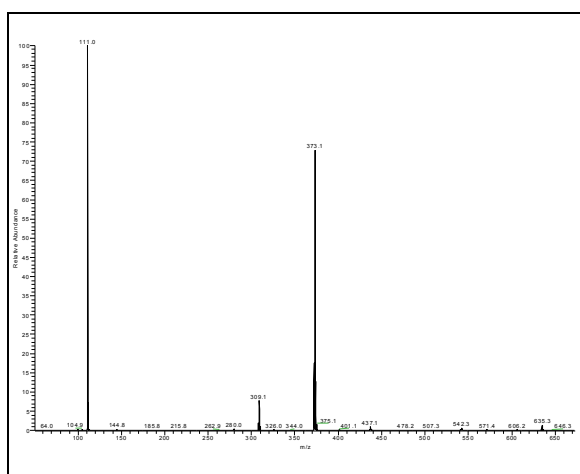
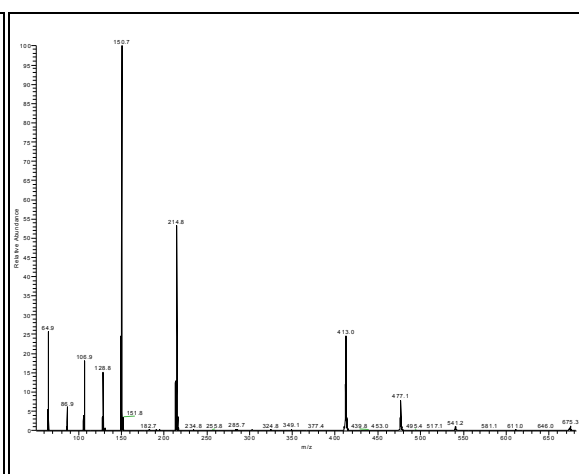
Im folgenden Abschnitt sind die NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) sowie die Massenspektren (MS-ESI+, MS-ESI-) der neu synthetisierten gemischten Fluoroborat-Salze (Difluoro-mono(oxalato)borate, Difluoro-mono(malonato)borate, Difluoro-bis(acetato)borate, Difluoro-bis(trifluoracetato)borate) als Ergänzung zu den tabellarischen Angaben im Syntheseteil wiedergegeben.

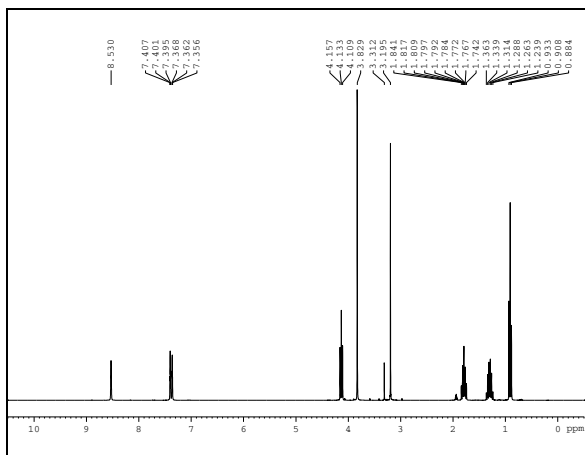
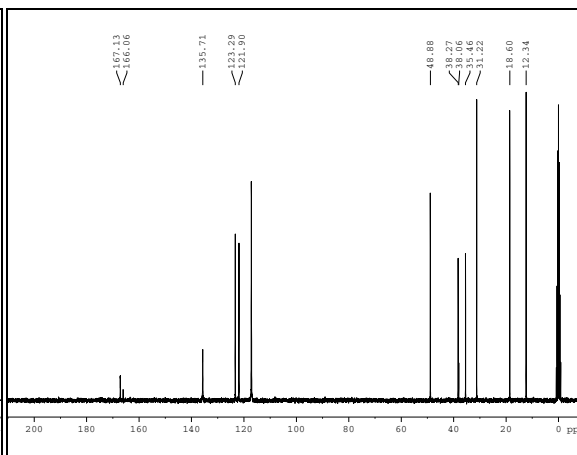
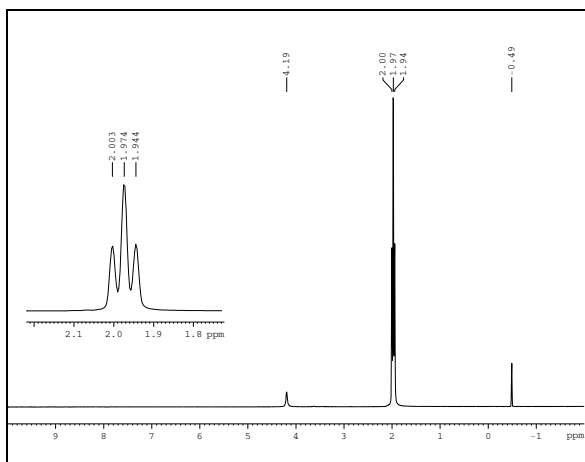
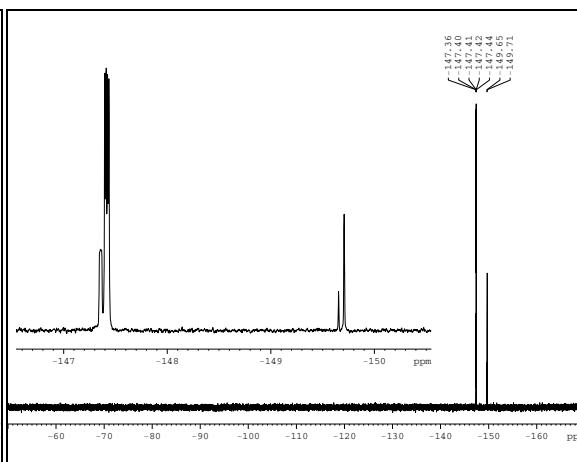
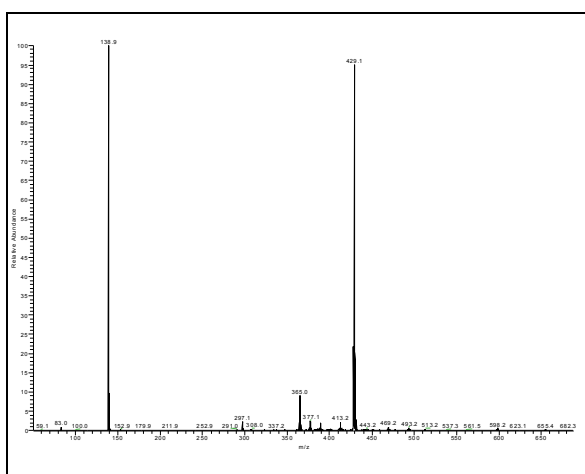
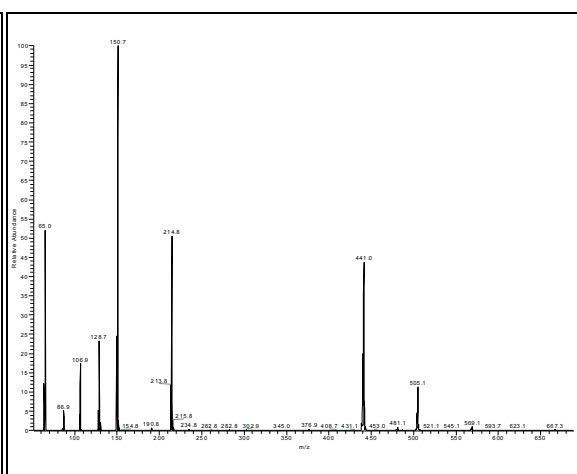
7.9.3 [TEA][BF₂Ox]

Abb. 7-57: ¹H-NMR [TEA][BF₂Ox]Abb. 7-58: ¹³C-NMR [TEA][BF₂Ox]Abb. 7-59: ¹¹B-NMR [TEA][BF₂Ox]Abb. 7-60: ¹⁹F-NMR [TEA][BF₂Ox]Abb. 7-61: MS-ESI+ [TEA][BF₂Ox]Abb. 7-62: MS-ESI- [TEA][BF₂Ox]

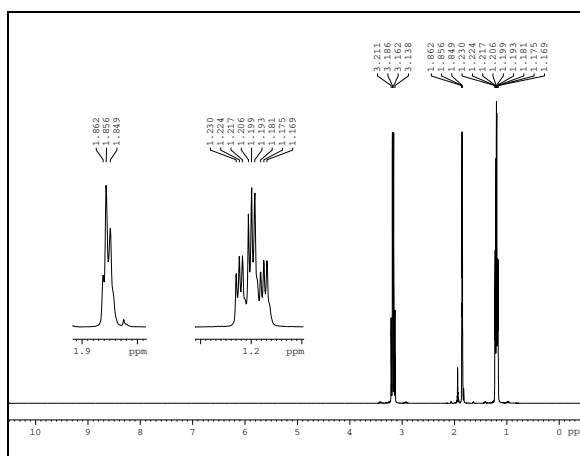
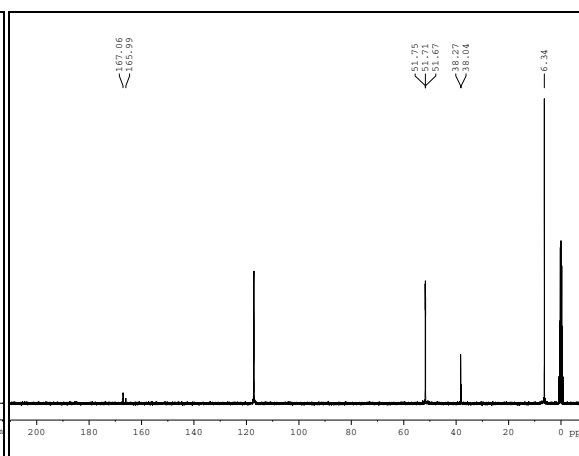
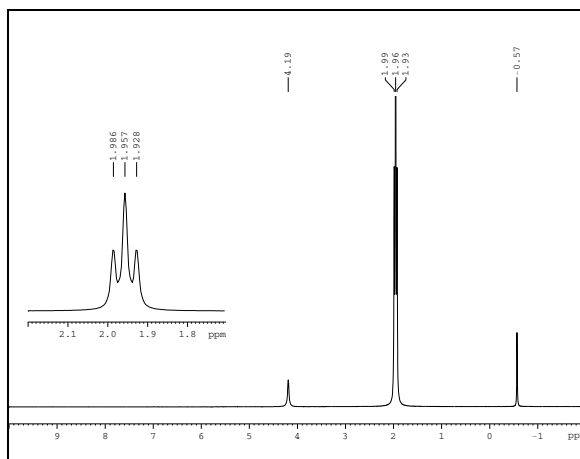
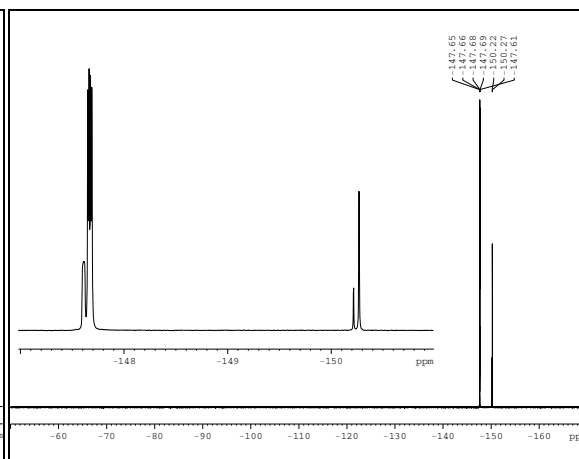
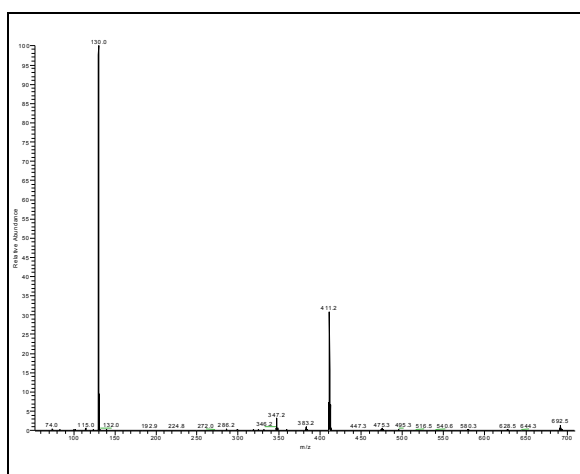
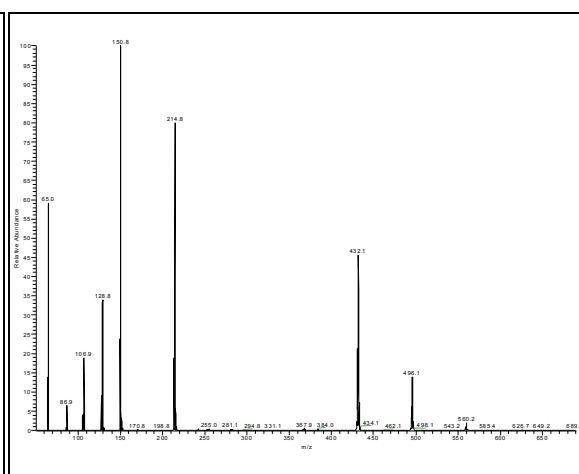
7.9.4 Li[BF₂Ox]Abb. 7-63: ¹H-NMR Li[BF₂Ox]Abb. 7-64: ¹³C-NMR Li[BF₂Ox]Abb. 7-65: ¹¹B-NMR Li[BF₂Ox]Abb. 7-66: ¹⁹F-NMR Li[BF₂Ox]Abb. 7-67: MS-ESI+ Li[BF₂Ox]Abb. 7-68: MS-ESI- Li[BF₂Ox]

7.9.5 [EMIM][BF₂Ma]

Abb. 7-69: ¹H-NMR [EMIM][BF₂Ma]Abb. 7-70: ¹³C-NMR [EMIM][BF₂Ma]Abb. 7-71: ¹¹B-NMR [EMIM][BF₂Ma]Abb. 7-72: ¹⁹F-NMR [EMIM][BF₂Ma]Abb. 7-73: MS-ESI+ [EMIM][BF₂Ma]Abb. 7-74: MS-ESI- [EMIM][BF₂Ma]

7.9.6 [BMIM][BF₂Ma]Abb. 7-75: ¹H-NMR [BMIM][BF₂Ma]Abb. 7-76: ¹³C-NMR [BMIM][BF₂Ma]Abb. 7-77: ¹¹B-NMR [BMIM][BF₂Ma]Abb. 7-78: ¹⁹F-NMR [BMIM][BF₂Ma]Abb. 7-79: MS-ESI+ [BMIM][BF₂Ma]Abb. 7-80: MS-ESI- [BMIM][BF₂Ma]

7.9.7 [TEA][BF₂Ma]

Abb. 7-81: ¹H-NMR [TEA][BF₂Ma]Abb. 7-82: ¹³C-NMR [TEA][BF₂Ma]Abb. 7-83: ¹¹B-NMR [TEA][BF₂Ma]Abb. 7-84: ¹⁹F-NMR [TEA][BF₂Ma]Abb. 7-85: MS-ESI+ [TEA][BF₂Ma]Abb. 7-86: MS-ESI- [TEA][BF₂Ma]

7.9.8 Li[BF₂Ma]

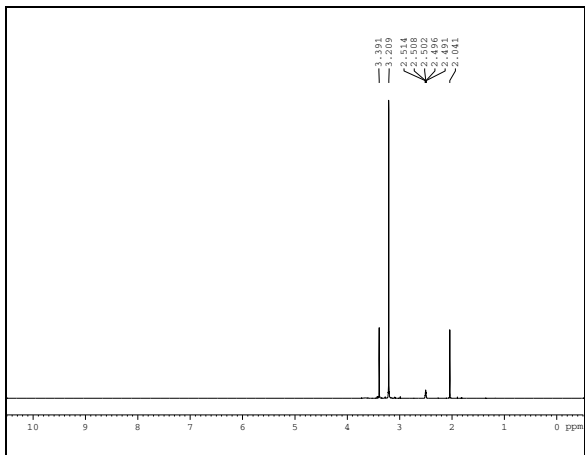


Abb. 7-87: ¹H-NMR Li[BF₂Ma]

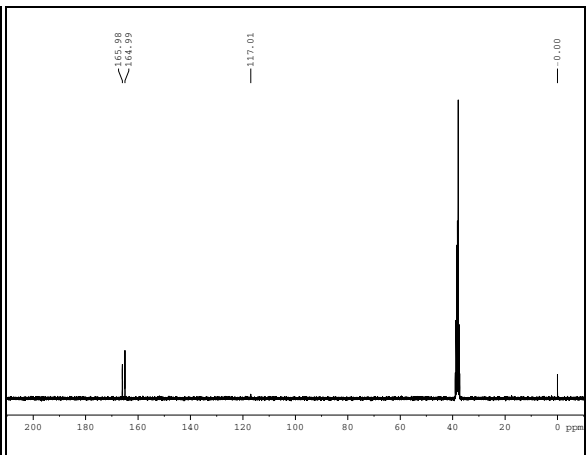


Abb. 7-88: ¹³C-NMR Li[BF₂Ma]

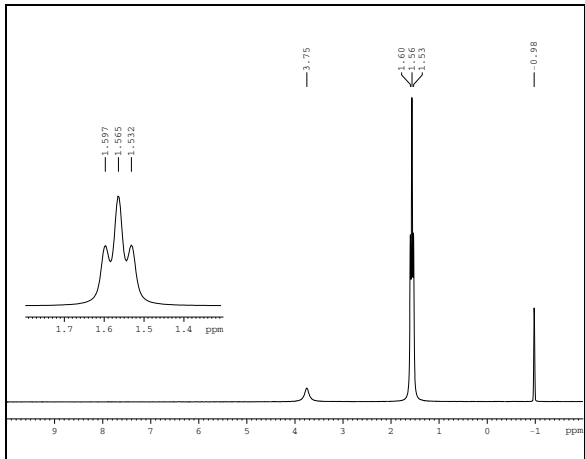


Abb. 7-89: ¹¹B-NMR Li[BF₂Ma]

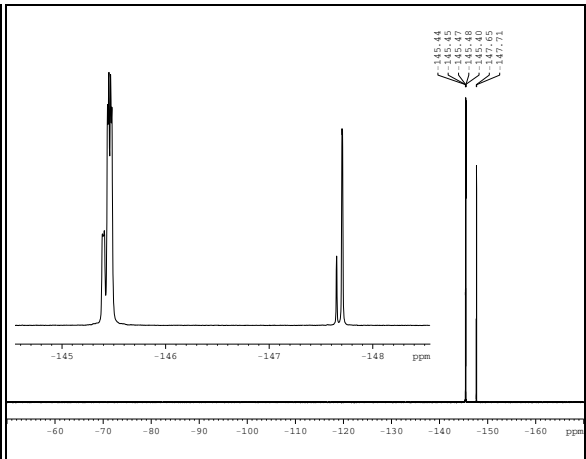


Abb. 7-90: ¹⁹F-NMR Li[BF₂Ma]

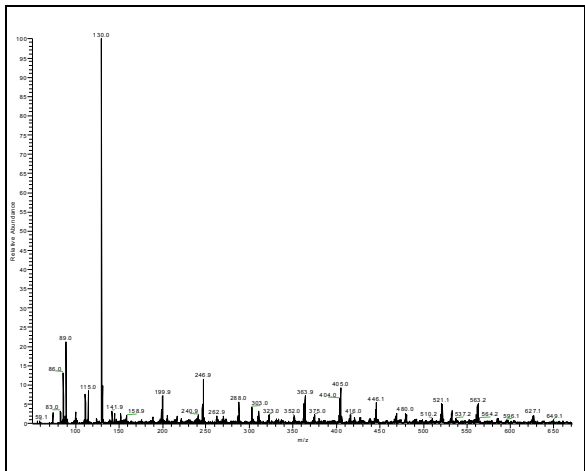


Abb. 7-91: MS-ESI+ Li[BF₂Ma]

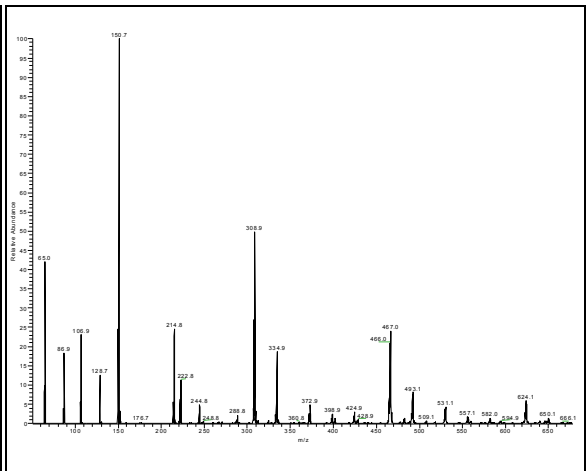
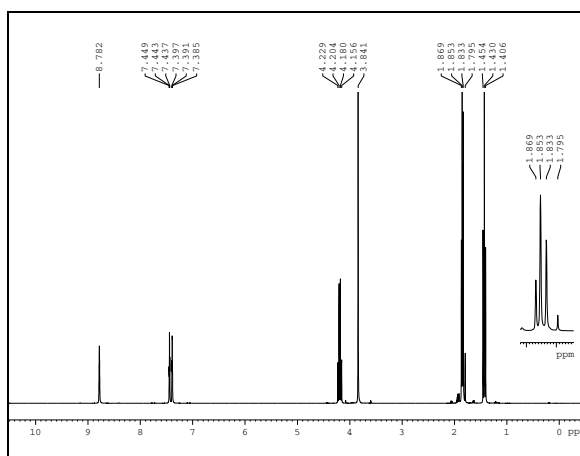
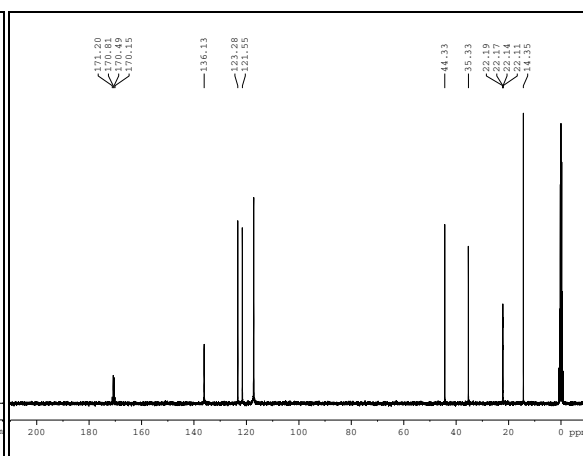
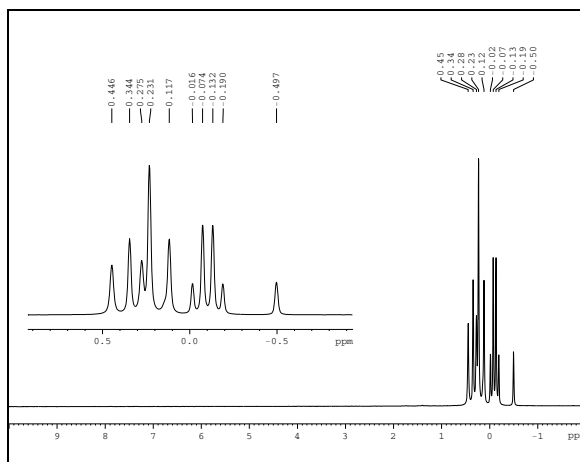
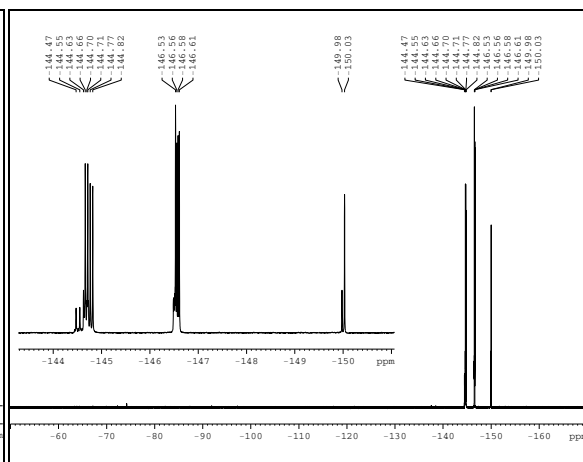
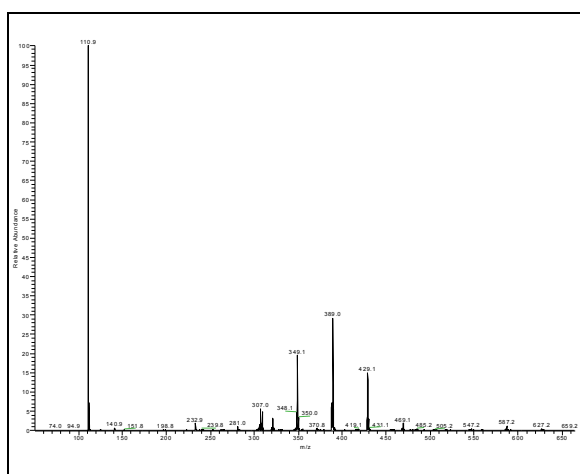
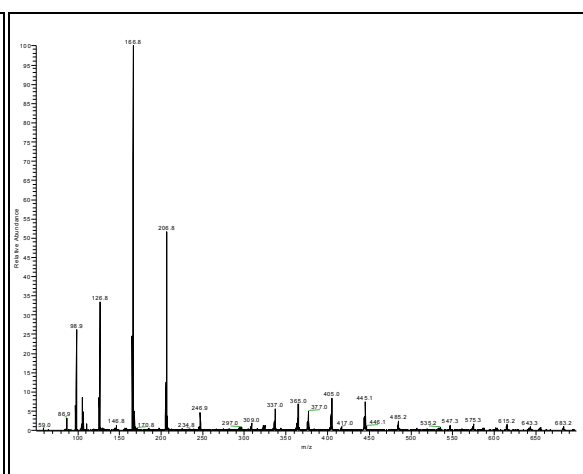
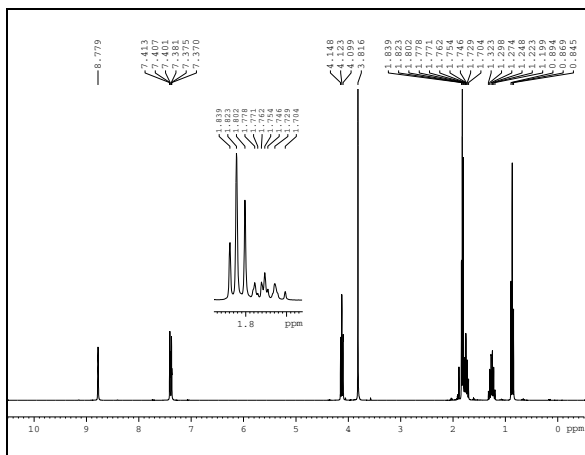
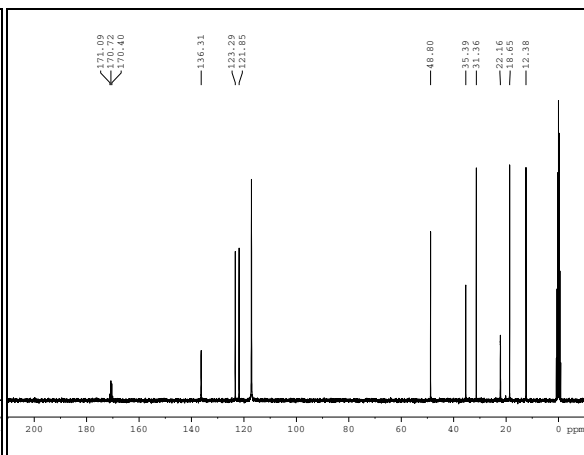
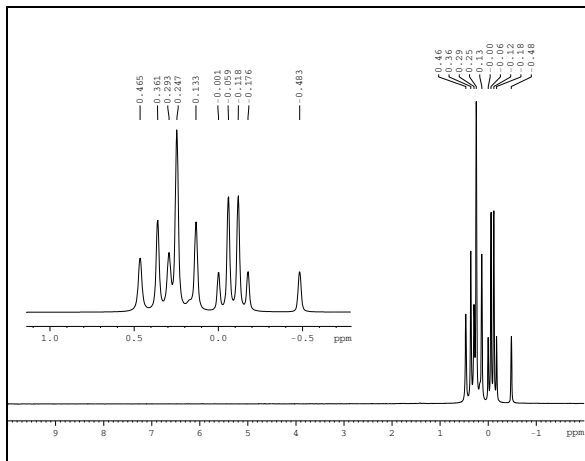
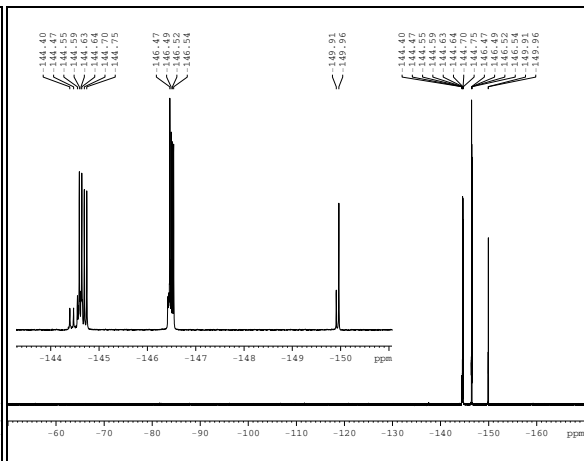
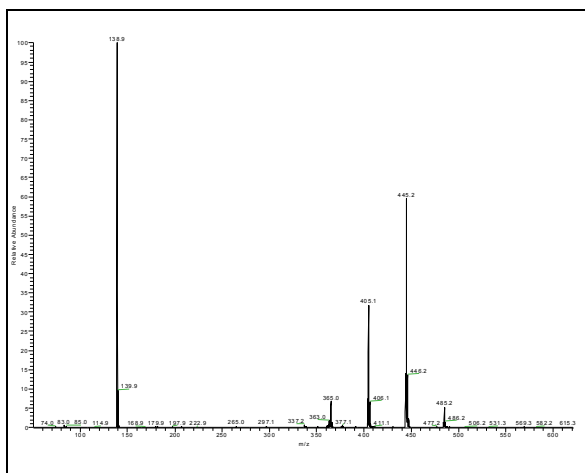
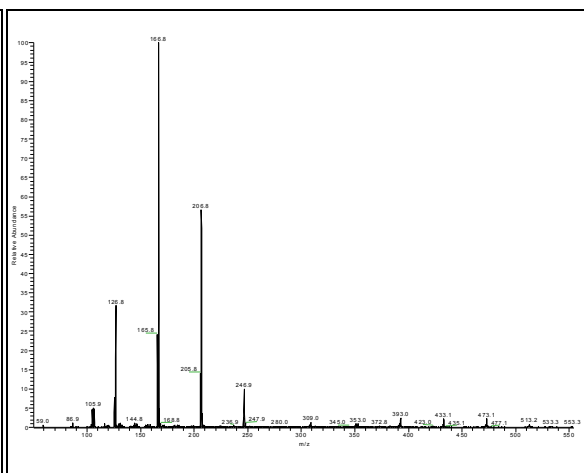
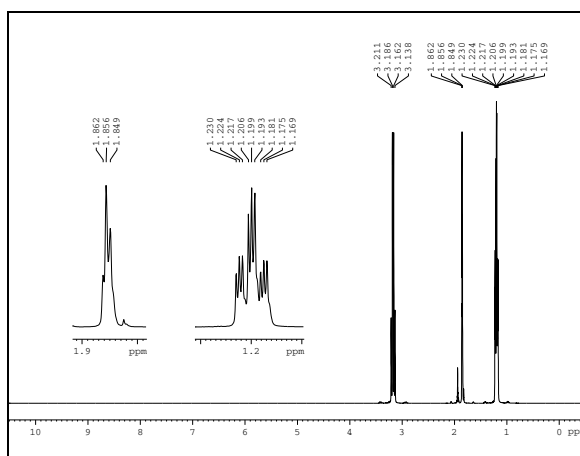
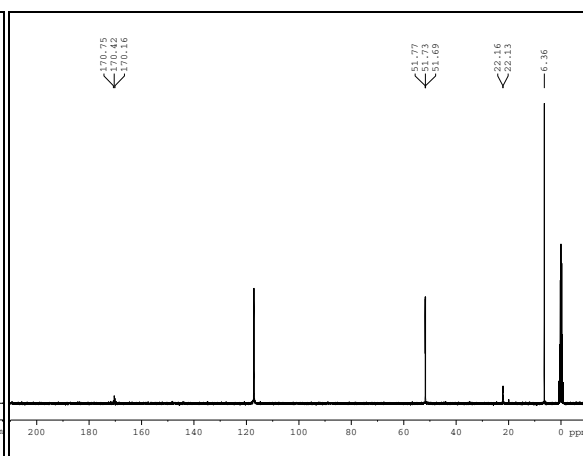
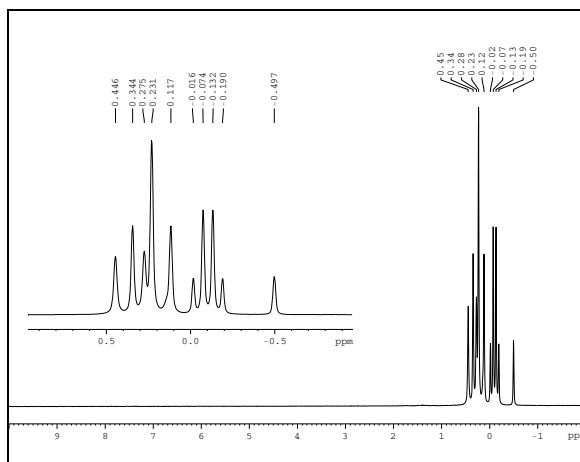
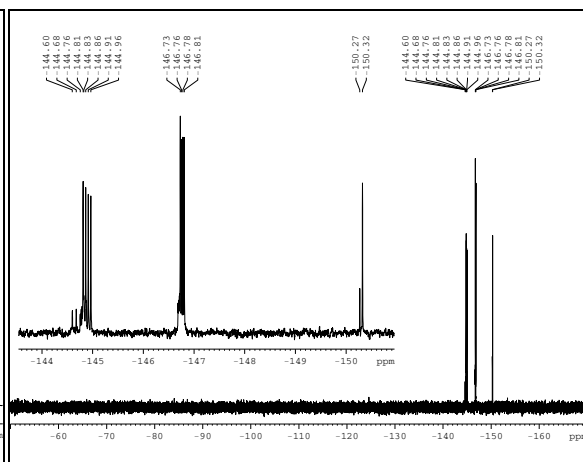
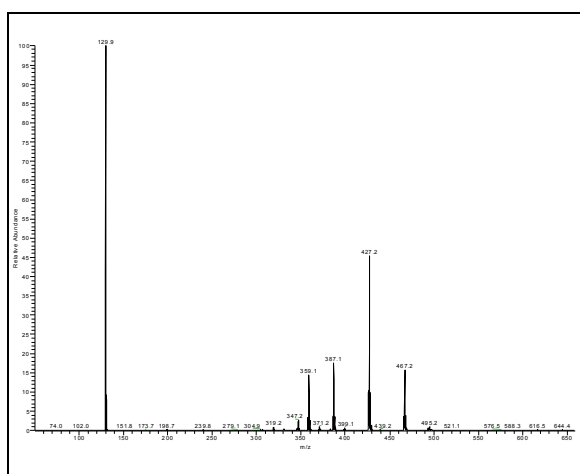
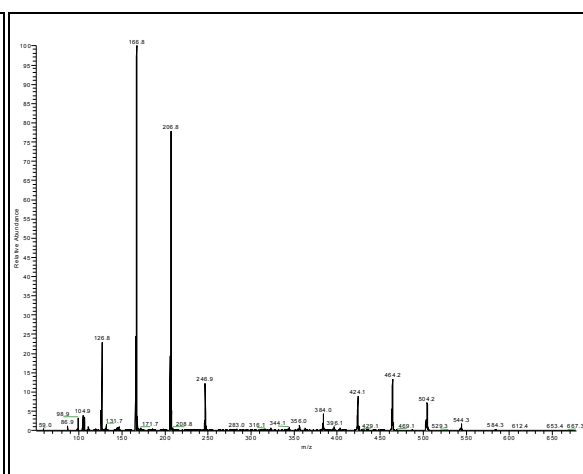


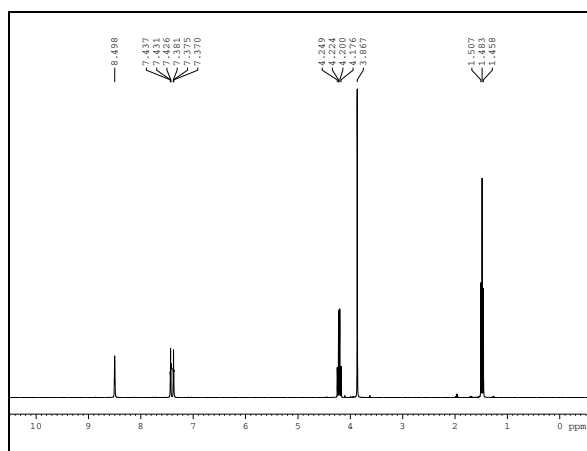
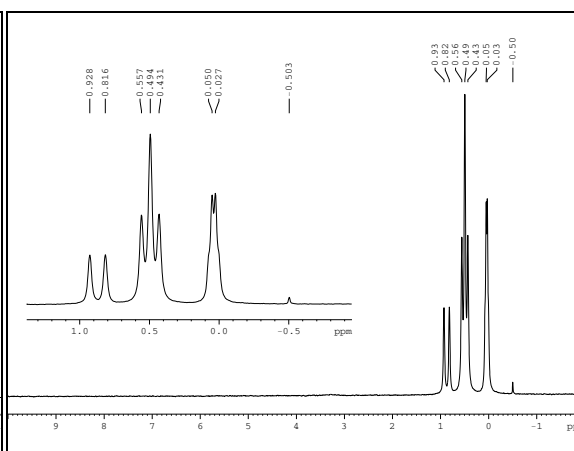
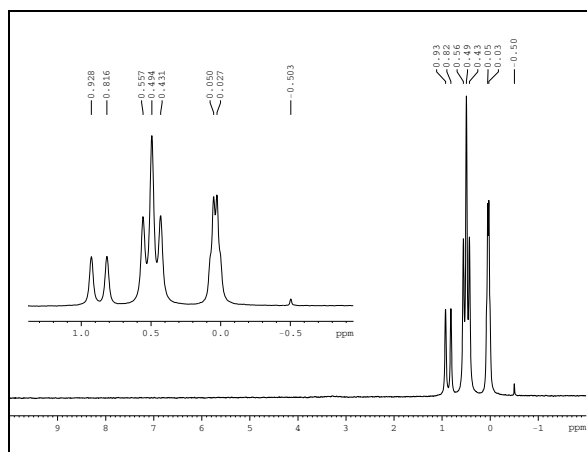
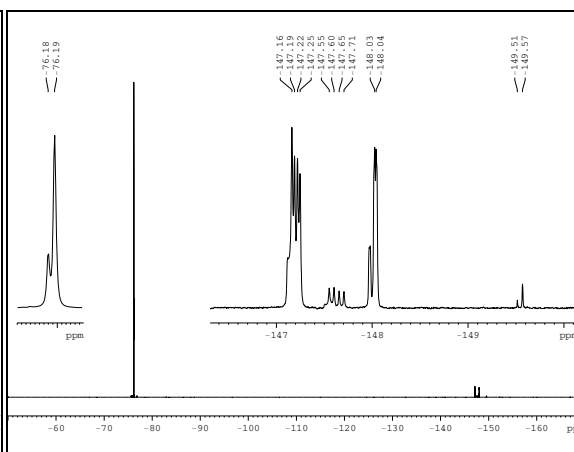
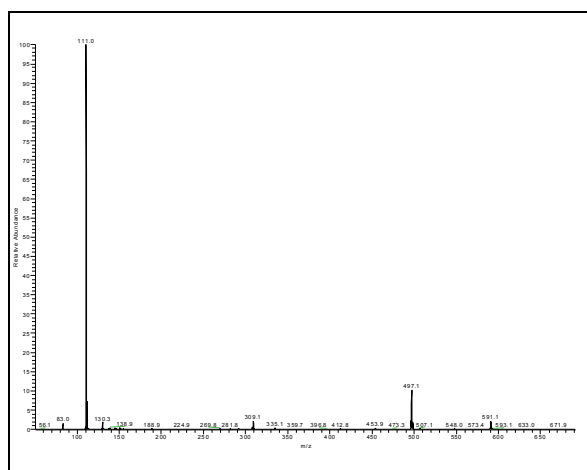
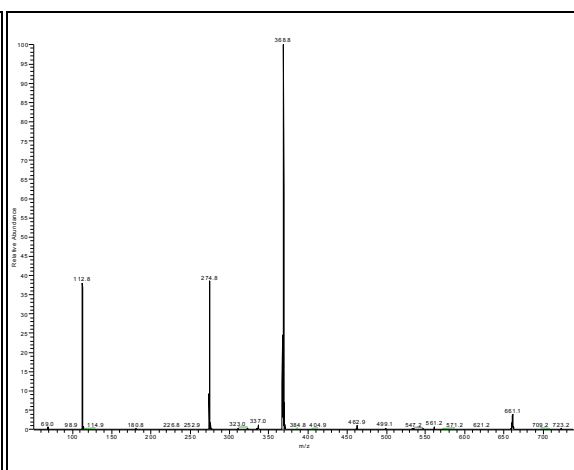
Abb. 7-92: MS-ESI- Li[BF₂Ma]

7.9.9 [EMIM][BF₂(Ac)₂]

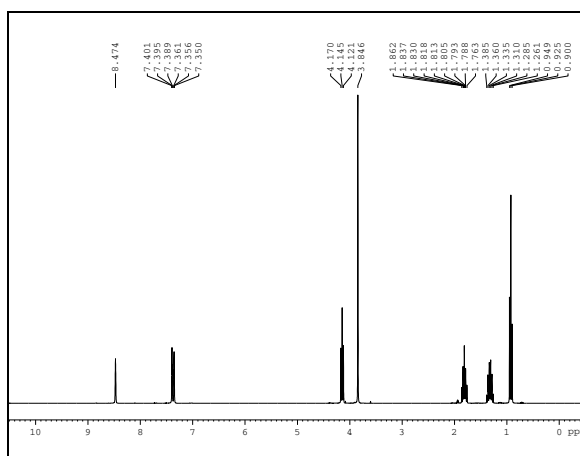
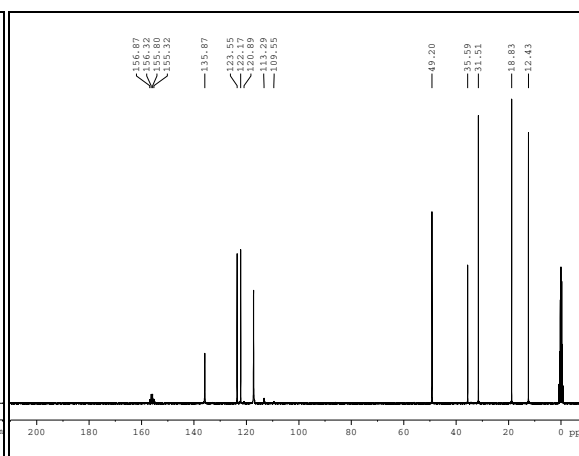
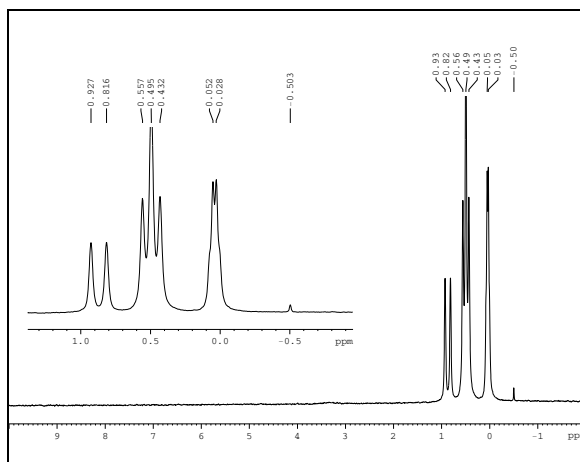
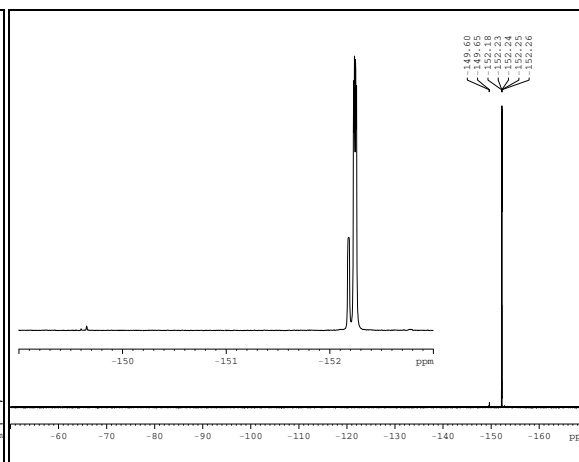
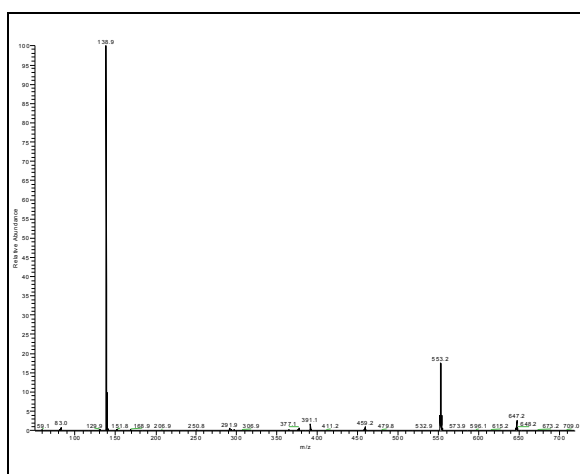
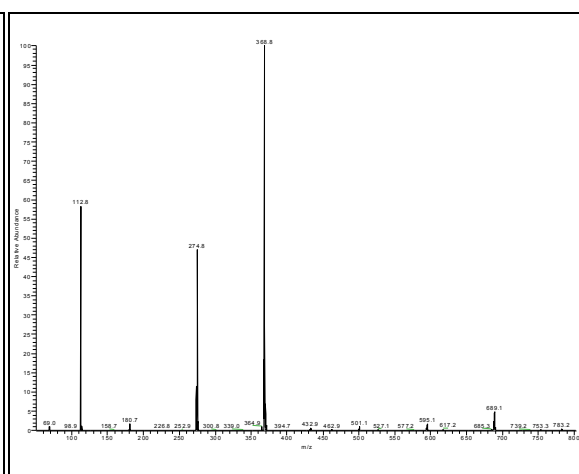
Abb. 7-93: ¹H-NMR [EMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-94: ¹³C-NMR [EMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-95: ¹¹B-NMR [EMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-96: ¹⁹F-NMR [EMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-97: MS-ESI+ [EMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-98: MS-ESI- [EMIM][BF₂(Ac)₂]

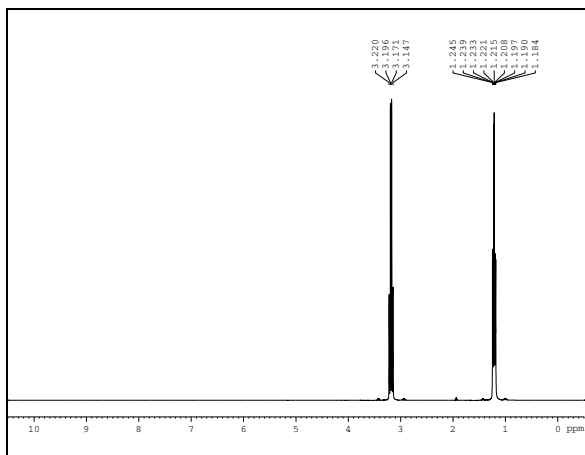
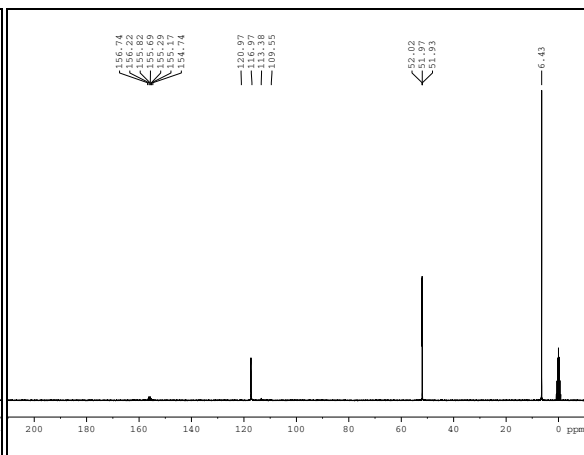
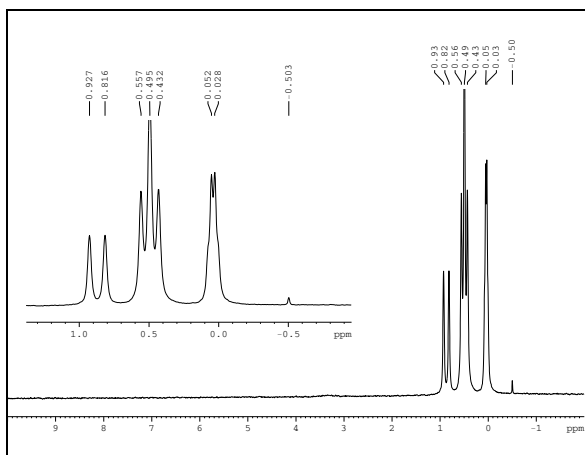
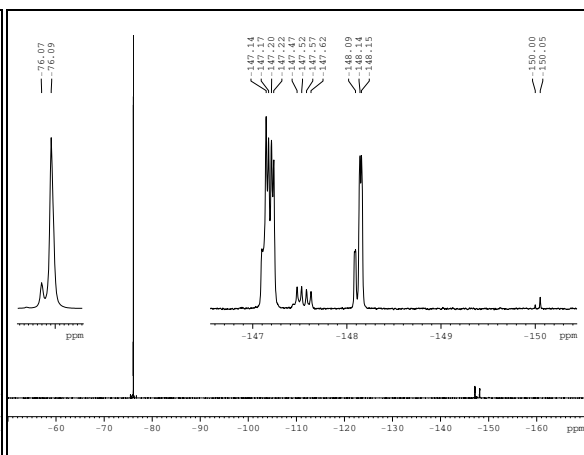
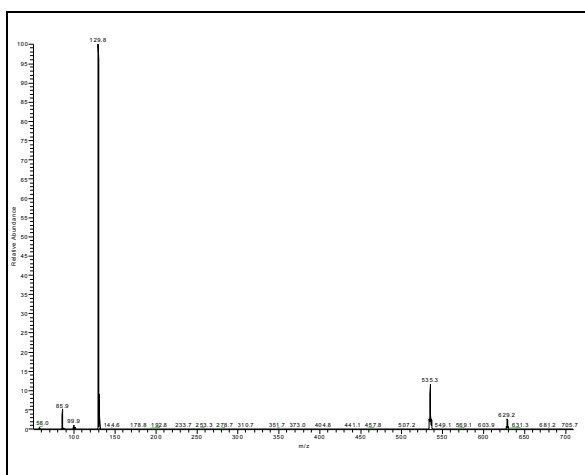
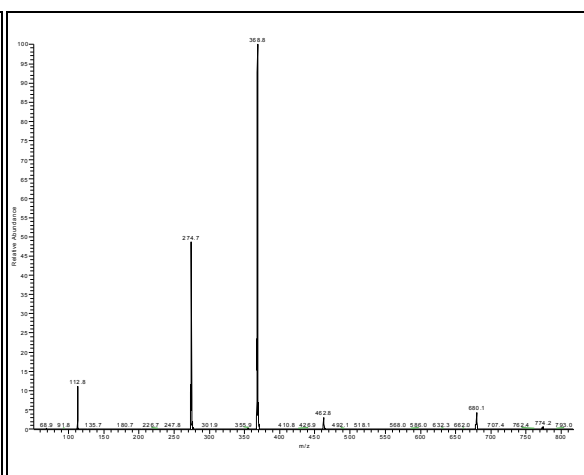
7.9.10 [BMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-99: ¹H-NMR [BMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-100: ¹³C-NMR [BMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-101: ¹¹B-NMR [BMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-102: ¹⁹F-NMR [BMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-103: MS-ESI+ [BMIM][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-104: MS-ESI- [BMIM][BF₂(Ac)₂]

7.9.11 [TEA][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-105: ¹H-NMR [TEA][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-106: ¹³C-NMR [TEA][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-107: ¹¹B-NMR [TEA][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-108: ¹⁹F-NMR [TEA][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-109: MS-ESI+ [TEA][BF₂(Ac)₂]Abb. 7-110: MS-ESI- [TEA][BF₂(Ac)₂]

7.9.12 [EMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-111: ¹H-NMR [EMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-112: ¹³C-NMR [EMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-113: ¹¹B-NMR [EMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-114: ¹⁹F-NMR [EMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-115: MS-ESI+ [EMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-116: MS-ESI- [EMIM][BF₂(TFA)₂]

7.9.13 [BMIM][BF₂(TFA)₂]

Abb. 7-117: ¹H-NMR [BMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-118: ¹³C-NMR [BMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-119: ¹¹B-NMR [BMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-120: ¹⁹F-NMR [BMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-121: MS-ESI+ [BMIM][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-122: MS-ESI- [BMIM][BF₂(TFA)₂]

7.9.14 [TEA][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-123: ¹H-NMR [TEA][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-124: ¹³C-NMR [TEA][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-125: ¹¹B-NMR [TEA][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-126: ¹⁹F-NMR [TEA][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-127: MS-ESI+ [TEA][BF₂(TFA)₂]Abb. 7-128: MS-ESI- [TEA][BF₂(TFA)₂]

8 VERZEICHNISSE

8.1 Abkürzungen

AcSiMe ₃	Trimethylsilylacetat
AN	Acetonitril
AN-d ₃	Deuteriertes Acetonitril
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium(-Kation)
[BF ₄]	Tetrafluoroborat(-Anion)
[BF ₂ (Ac) ₂]	Difluoro-bis(acetato)borat(-Anion)
[BF ₂ Ma]	Difluoro-mono(malonato)borat(-Anion)
[BF ₂ Ox]	Difluoro-mono(oxalato)borat(-Anion)
[BF ₂ (TFA) ₂]	Difluoro-bis(trifluoracetato)borat(-Anion)
CE	Gegenelektrode (counter electrode)
COSMO-RS	Conductor-like Screening Modell – Real Solvent
CV	Cyclovoltammetrie
[DCA]	Dicyanamid(-Anion)
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
DLC	Double Layer Capacitor (Doppelschichtkondensator)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium(-Kation)
Fc	Ferrocen
HV	Hochvakuum (Öldiffusionspumpe, $\approx 10^{-6}$ mbar)
IL	Ionic Liquid (Ionische Flüssigkeit)
Krypt.	Kryptofix 2,2 = 4,13-Diaza-18-Krone-6
Lac(SiMe ₃) ₂	Bis(trimethylsilyl)lactat
Lsg.	Lösung
Lsgm.	Lösungsmittel
NHE	Standard-Wasserstoffelektrode (normal hydrogen electrode)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
[NTf ₂]	Bis(trifluormethylsulfonyl)amid(-Anion)
Ma(SiMe ₃) ₂	Bis(trimethylsilyl)malonat
MS-ESI–	ESI (electron spray ionization) Massenspektrum, Anionen

MS-ESI+	ESI (electron spray ionization) Massenspektrum, Kationen
ÖV	Ölpumpen-Vakuum (< 1 mbar, je nach Pumpe und Apparatur)
Ox(SiMe ₃) ₂	Bis(trimethylsilyl)oxalat
[PMIM]	1-Propyl-3-methylimidazolium(-Kation)
ppm	parts per million
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationship
RE	Referenzelektrode (reference electrode)
RT	Raumtemperatur
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid (Bei Raumtemperatur geschmolzene Ionische Flüssigkeit)
SEI	Solid Electrolyte Interface
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
[TEA]	Tetraethylammonium(-Kation)
TFASiMe ₃	Trimethylsilyltrifluoracetat
TfSiMe ₃	Trimethylsilyltriflat
TGA	Thermogravimetric Analysis (Thermogravimetrische Analyse)
TMS	Tetramethylsilan (oder TMS- = Trimethylsilyl-)
TMSCl	Trimethylsilylchlorid (Chlortrimethylsilan)
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
WE	Arbeitselektrode (working electrode)
WW	Wechselwirkung

8.2 Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
a	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Aktivität
a	$\text{kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	Kohäsionsdruck (Van-der-Waals-Gleichungsparameter)
A	m^2	Fläche
α	-	Exponent des erweiterten Walden-Produkts
b	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Kovolumen (Van-der-Waals-Gleichungsparameter)
B	K	Fit-Parameter der VFT-Gleichung
B	cm^{-1}	Zellkonstante (Leitfähigkeitsmesszellen)
β	$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	Heiz-/Kühlrate (DSC), Heizrate (TGA)
c	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Konzentration
C	F	Kapazität ($1 \text{ F} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1}$)
Δc^G	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Wärmekapazitätssprung beim Glasübergang (DSC)
D	-	Stärkeparameter von Flüssigkeiten
D_i	s	Delayzeit (Abklingzeit nach NMR-Puls-Sequenz)
δ	ppm	Chemische Verschiebung
E	V	Elektrochemisches Potential
E^0	V	Standardpotential
$E_{1/2}$	V	Halbstufenpotential
e	$\text{A} \cdot \text{s}$	Elementarladung ($e = 1,6021765 \text{ A} \cdot \text{s}$)
η	$\text{mPa} \cdot \text{s}$	Dynamische Viskosität ($1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ cP}$)
f	s^{-1}	Frequenz
F	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$	Faradaykonstante ($F = 96485,34 \text{ A} \cdot \text{s}$)
F	N	Kraft
g	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	Schwerebeschleunigung ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)
G	S	Leitfähigkeit
γ	K^{-1}	Volumenausdehnungskoeffizient
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Scherrate
h	m	Höhe
$\Delta H_c / \Delta H_{fus}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Kristallisationsenergie / Schmelzenthalpie (DSC)
I	-	Kernspinquantenzahl
i	A	Strom (CV)
I	A	Strom

Symbol	Einheit	Erläuterung
j	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Stromdichte (CV)
k	min^{-1}	Geschwindigkeitskonstante
k	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	Gerätekonstante (Biegeschwinger)
K	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-2}$	Gerätekonstante (Kapillar-Viskosimeter)
KF	-	Korrekturfaktor bei Karl Fischer-Titration
κ	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Spezifische Leitfähigkeit
l	m	Länge
λ	$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Einzelionenleitfähigkeit
Λ	$\text{S}\cdot\text{cm}^2$	Molare Leitfähigkeit
m	kg	Masse
m	-	Fragilität
m_I	-	Magnetische Kernspinquantenzahl
M	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molmasse
M	-	Multiplizität (NMR-Spektren)
N	-	Anzahl
NS	-	Number of Scans (Anzahl der NMR-Einzel-Messungen)
p	Pa	Druck
P	W	Wärmeflussleistung (DSC)
$\Delta P_g^\downarrow / \Delta P_g^\uparrow$	$\text{W}\cdot\text{mol}^{-1}$	Stufenhöhe Glasübergang (DSC abkühlen / aufheizen)
$P_i(\sigma)$	-	Flächenanteil bestimmter Partialladungsdichte (COSMO)
P_I	μs	Länge des Anregungspulses bei NMR-Messungen
q	e	Ladung
r	m	Radius
R	Ω	Elektrischer Widerstand
R	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante ($R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
ρ	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Dichte
ρ	$\Omega\cdot\text{m}$	Spezifischer Widerstand
t	s	Zeit
$t_{1/2}$	min	Halbwertszeit
T	K	Temperatur
T_G	K	Glasübergangstemperatur
T_0	K	Ideale Glasübergangstemperatur (VFT-Gleichung)
T	s	Schwingungsdauer (Biegeschwinger)

Symbol	Einheit	Erläuterung
θ	°C	Temperatur
T_l	s	Relaxationszeit der Kerne bei NMR-Messungen
θ_c / θ_c^p	°C	Kristallisationstemperatur (DSC Onset / Peak)
θ_{dec}	°C	Zersetzungstemperatur (TGA Onset)
$\theta_{fus} / \theta_{fus}^p$	°C	Schmelzpunkt (DSC Onset / Peak)
$\theta_g^\downarrow / \theta_g^\uparrow$	°C	Glaspunkt (DSC Onset, abkühlen / aufheizen)
σ	e·nm ⁻²	Partialladungsdichte (COSMO-RS)
σ	Pa	Scherspannung
σ	-	Standardabweichung
u	m ² ·s ⁻¹ ·V ⁻¹	Ionenbeweglichkeit
U	V	Spannung
V	m ³	Volumen
V_m	cm ³ ·mol ⁻¹	Molvolumen
\dot{V}	m ³ ·s ⁻¹	Volumenstrom
v	m·s ⁻¹	Geschwindigkeit
ν	mm ² ·s	Kinematische Viskosität (1 mm ² ·s = 1 cSt)
ν	-	Stöchiometrischer Koeffizient
w	-	Konstante des (erweiterten) Walden-Produkts
ω	ppm	Wassergehalt (Massenverhältnis, 1 ppm = 10 ⁻⁶)
z	-	Ladungszahl eines Ions

8.3 Tabellen

Tab. 3-1:	Messprogramm für DSC-Messungen	32
Tab. 3-2:	Statistische Verteilung der MX_nY_{4-n} -Spezies bei gleichwertigen Liganden X und Y	36
Tab. 3-3:	pks-Werte der den gemischten Fluoroborat-Anionen zugrunde liegenden Säuren	39
Tab. 3-4:	Übersicht über die Zeitparameter der Hydrolysemessungen	40
Tab. 3-5:	Einwaagen der ILs zur Hydrolysemessung; ergeben mit 55 ml Wasser $c_{IL} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	41
Tab. 3-6:	Daten des eingesetzten Newtonschen Normalöls 50 BW. ^[162]	48
Tab. 3-7:	Daten des verwendeten Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeters, Typ 537 20 / II. ^a : Herstellerangabe. ^b : Angabe für das verwendete Normalöl.....	49
Tab. 3-8:	Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitszellen.	55
Tab. 4-1:	Produktverteilung während / nach der $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Lac}]$ -Synthese	106
Tab. 5-1:	Dichte, Molvolumen und Volumenausdehnungskoeffizient der RTILs bei 25 °C	112
Tab. 5-2:	Mittelwerte des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten.	112
Tab. 5-3:	Ergebnisse der DSC-Messungen. ^a : Exothermer Kristallisationspeak tritt beim Aufheizen auf. ^b : Übereinstimmend extrapoliert aus dem Schmelzpunkt mit der $T_G/T_{fus} \approx 2/3$ -Regel, und aus dem mittleren Unterschied zwischen T_G und T_0 aus den VFT-Fits (siehe Kap. 5.5)	113
Tab. 5-4:	Zusammenfassung der Ergebnisse der TGA-Messungen.	119
Tab. 5-5:	Vergleich der thermischen Stabilität der Fluoroborat-Anionen-basierten ILs	120
Tab. 5-6:	Vergleich der einzelnen Zersetzungsschritte verschiedener Fluoroborat-Anionen-basierter ILs (Mittelwerte für [EMIM]- und [BMIM]-Salze).	121
Tab. 5-7:	Unterschiedliche Produktverteilungen bei den verschiedenen gemischten Fluoroboraten.	122
Tab. 5-8:	Übersicht über die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits, R^2 . k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-16), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-17).	130
Tab. 5-9:	Zusammenfassung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits. k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-19), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-20). ^a : Ergebnis für k_{GGV} , wenn über den kompletten Graphen linear gefittet wird (in der Abb. nicht gezeigt).	132
Tab. 5-10:	Zusammenfassung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits. k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-22), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-23). Die Tabelle gibt für jede IL die Werte für den ersten Abschnitt oben, die für den zweiten unten an.	135
Tab. 5-11:	Zusammenfassung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze in wässriger Lösung, die zugehörigen Fehler und die Güte der Fits. k_{PEO} stammt aus der Auswertung nach pseudo-erster Ordnung (Abb. 5-25), k_{GGV} aus der Auswertung nach dem Guggenheim-Verfahren (Abb. 5-26). Weitere Erläuterungen siehe Text.	138
Tab. 5-12:	Zusammenfassung der mittleren Geschwindigkeitskonstanten und der daraus errechneten Halbwertszeiten für die Fluoroborat-Hydrolysen. Bewertung der Ergebnisse und Erläuterung der Unterschiede siehe Text. k : Mittelwert aus den Auswertungen nach pseudo-erster Ordnung und dem Guggenheim-Verfahren. ^a : Die Ergebnisse sind wegen der anfänglichen Unmischbarkeit mit H_2O nur sehr begrenzt aussagekräftig.	149
Tab. 5-13:	Vergleich der Viskositäten der RTILs bei 25 °C. ^a : Extrapoliert aus den Leitfähigkeitsdaten gemäß der Walden-Plots, siehe Kap. 5.5.2.	157
Tab. 5-14:	Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der RTILs bei 25 °C. $[\text{PMIM}]\text{I}$: $0,6186 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	158
Tab. 5-15:	Auswertung der Walden-Plots für alle RTILs	163
Tab. 5-16:	Zusammenfassung der Ergebnisse und Auswertungen. ^a : T_G von $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ wurde abgeschätzt aus dem Schmelzpunkt gemäß der $T_G/T_{fus} = 2/3$ -Regel, und aus T_0 mit dem mittleren $T_G - T_0$ aller übrigen ILs. Beide Abschätzung stimmen auf 0,3 K überein.	173
Tab. 5-17:	Spannungsgrenzen für die beginnende Zersetzung der untersuchten ILs an Platin.	178
Tab. 5-18:	Oberfläche und Volumen der IL-Anionen und -Kationen	179
Tab. 5-19:	Vergleich der aus den berechneten Molvolumina berechneten Dichten der ILs mit den bei 25 °C gemessenen und den für T_G (DSC-Glaspunkt) extrapolierten Dichten.	180
Tab. 6-1:	Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der synthetisierten klassischen RTILs.	188

Tab. 6-2:	Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der synthetisierten RTILs mit gemischten Fluoroborat-Anionen. ^a : bei 40 °C. ^b : aus Leitfähigkeitsdaten extrapoliert. ^c : Aus den NMR-Messungen der [EMIM]-Salze. Wert nach den Leitfähigkeitsmessungen in etwa übertragbar auf die ILs mit [BMIM] ⁺ und [TEA] ⁺	191
Tab. 7-1:	Gemessene Dichten der synthetisierten Ionic Liquids bei 25 °C – 60 °C.....	197
Tab. 7-2:	Parameter des quadratischen Fits der Dichte der ILs bei 25 – 60 °C.....	198
Tab. 7-3:	Ergebnisse der Thermischen Analyse der klassischen ILs, jeweils des ersten (obere Zeile) und des zweiten (untere Zeile) Messzyklus. ^a : Ein weiterer kleiner exothermer Peak ist dem Schmelzpeak vorgelagert (–22,2 °C Onset; –14,4 °C Peak; 0,14 kJ·mol ⁻¹). ^b : [EMIM][DCA] zeigt drei exotherme Umwandlungen beim Aufheizen. ^c : [EMIM][NTf ₂] zeigt zwei endotherme Umwandlungen beim Schmelzvorgang.....	199
Tab. 7-4:	Ergebnisse der Thermischen Analyse der Fluoroborat-ILs, jeweils erster (oben) und zweiter (unten) Zyklus. ^a Exothermer Kristallisations-Peak tritt erst beim Aufheizen auf. ^b Ein weiterer kleiner endothermer Peak ist dem Schmelzpeak vorgelagert (–9,90 °C Onset; 0,69 kJ·mol ⁻¹). Die Auswertung des Schmelzpeaks ist dadurch etwas unsicher. Siehe Abb. 7-12. ^c Fest-fest-Umwandlung (?) beim Abkühlen nach dem Erstarren bzw. beim Aufheizen vor dem Schmelzen, siehe Abb. 7-3.	200
Tab. 7-5:	^a : Startmasse = 100 %. ^b : Zwei weitere schwache Stufen bei T_{dec}^p = 183 °C und 525 °C.	210
Tab. 7-6:	¹¹ B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-mono(oxalato)borat-Salze.	221
Tab. 7-7:	¹¹ B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-mono(malonato)borat-Salze.	222
Tab. 7-8:	¹¹ B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-bis(acetato)borat-Salze.	223
Tab. 7-9:	¹¹ B-NMR-Ergebnisse für die Langzeitstabilitäts-Untersuchung der Difluoro-bis(trifluoracetato)borat-Salze.	224
Tab. 7-10:	¹¹ B-NMR-Daten der [BF ₂ Ox] ⁻ -Hydrolyse. Die Zuordnung der Signale bei 5,2 ppm, 4,2 ppm und 3,5 ppm ist unsicher.	225
Tab. 7-11:	¹⁹ F-NMR-Daten der [BF ₂ Ox] ⁻ -Hydrolyse. Die Zuordnung der Signale bei –135,9 ppm und –148,6 ppm ist unsicher.	225
Tab. 7-12:	¹¹ B-NMR-Daten der [BF ₂ Ma] ⁻ -Hydrolyse. Die Zuordnung des Signals bei 2,2 ppm ist unklar.	226
Tab. 7-13:	¹⁹ F-NMR-Daten der [BF ₂ Ma] ⁻ -Hydrolyse. Die Zuordnung des Signals bei –129,6 ppm ist unklar.	226
Tab. 7-14:	¹¹ B-NMR-Daten der [BF ₂ (Ac) ₂] ⁻ -Hydrolyse.....	227
Tab. 7-15:	¹⁹ F-NMR-Daten der [BF ₂ (Ac) ₂] ⁻ -Hydrolyse.	227
Tab. 7-16:	Leitfähigkeits-Messergebnisse der Standard-ILs.....	230
Tab. 7-17:	Leitfähigkeits-Messergebnisse der [BF ₂ Ox]- und [BF ₂ Ma]-ILs.....	230
Tab. 7-18:	Leitfähigkeits-Messergebnisse der [BF ₂ (Ac) ₂]-ILs.	231
Tab. 7-19:	Leitfähigkeits-Messergebnisse der [BF ₂ (TFA) ₂]-ILs.....	231
Tab. 7-20:	VFT-Fit-Ergebnisse der Leitfähigkeiten aller untersuchten RTILs.	232
Tab. 7-21:	Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der Standard-ILs. ^a : $\pm < 0,004$ °C. ^b : $\theta = 4,000$ °C.	234
Tab. 7-22:	Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der [BF ₂ Ox]- und [BF ₂ Ma]-ILs. ^a : $\pm < 0,004$ °C.	234
Tab. 7-23:	Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der [BF ₂ (Ac) ₂]-ILs. ^a : $\pm < 0,004$ °C.	235
Tab. 7-24:	Gemessene kinematische Viskosität und daraus mit der angegebenen inter-/extrapolierten Dichte berechnete dynamische Viskosität der [BF ₂ (TFA) ₂]-ILs. ^a : $\pm < 0,004$ °C.	235
Tab. 7-25:	VFT-Fit-Ergebnisse der Viskositäten aller untersuchten RTILs.	236
Tab. 7-26:	Fit-Ergebnisse der Viskositätsdaten unter jeweiliger Hinzunahme der Viskosität $\eta = 10^{15}$ mPa·s am jeweiligen Glaspunkt (DSC) der RTILs.	236
Tab. 7-27:	Daten für Abb. 5-51, entnommen aus ^[222] und ^[223]	237
Tab. 7-28:	Oberfläche und Volumen von [BF ₂ Lac] ⁻ und [BF ₂ (Tf) ₂] ⁻	238

8.4 Abbildungen

Abb. 1-1:	Zahl der Publikationen zum Thema „Ionic Liquids“. Recherche und Analyse mit <i>SciFinder Scholar</i> 2007, April 2009.	1
Abb. 1-2:	Prognose des Wissenschaftlichen Beirats der Bundesregierung für den zukünftigen globalen Energiebedarf und Energiemix. ^[5]	3
Abb. 1-3:	Schema der farbstoffsensibilisierten Dünnschichtsolarzelle.	4
Abb. 1-4:	Schema eines Lithium-Ionen-Akkus.	6
Abb. 1-5:	Reaktion an der negativen Elektrode (oben, $0 < x < 1$, $n \geq 6$) und an der positiven Elektrode (unten, $0 < y < \approx 0,5$) des Li-Ionen-Akkus.	6
Abb. 1-6:	Einfaches Schema eines Doppelschichtkondensators.	8
Abb. 2-1:	Einige Beispiele für gebräuchliche Kationen und Anionen von ILs.	13
Abb. 2-2:	Grundlegende Synthesewege für ILs am Beispiel eines Alkyl-Ammoniumkations.[2]	15
Abb. 2-3:	Kationen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Borat-basierten ILs.	19
Abb. 2-4:	Anionen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Borat-basierten ILs.	19
Abb. 3-1:	¹¹ B-NMR Spektren von drei verschiedenen Glas-NMR-Röhrchen und einem aus Quarz (unten).	22
Abb. 3-2:	Erste Schritte der Difluoro-mono(oxalato)borat-Hydrolyse.	38
Abb. 3-3:	Hydrolyse von Difluoro-mono(oxalato)borat.	38
Abb. 3-4:	Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter, nach ^[160] . Erläuterung s. Text.	47
Abb. 3-5:	Komplexierungsgleichgewicht von Ag ⁺ mit Kryptofix 2,2.	58
Abb. 3-6:	Ferrocen-Ferrocenium-Redox-Gleichgewicht.	59
Abb. 3-7:	Skizze der CV-Messzelle (entnommen aus Ref. ^[106] , leicht modifiziert).	60
Abb. 3-8:	Schema der verwendeten nichtwässrigen Referenz-Elektrode. links: Einzelteile, rechts: fertig.	61
Abb. 4-1:	Reaktionsgleichung der Ox(SiMe ₃) ₂ -Synthese.	68
Abb. 4-2:	Reaktionsgleichung der Ma(SiMe ₃) ₂ -Synthese.	70
Abb. 4-3:	Reaktionsgleichung der Lac(SiMe ₃) ₂ -Synthese.	71
Abb. 4-4:	Reaktionsgleichung der TFASiMe ₃ -Synthese.	72
Abb. 4-5:	Reaktionsgleichung der [EMIM]Cl-Synthese.	74
Abb. 4-6:	Reaktionsgleichung der [EMIM]Br-Synthese.	76
Abb. 4-7:	Reaktionsgleichung der [PMIM]I-Synthese.	77
Abb. 4-8:	Reaktionsgleichung der [BMIM]Cl-Synthese.	77
Abb. 4-9:	Reaktionsgleichung der [EMIM][DCA]-Synthese.	78
Abb. 4-10:	Reaktionsgleichung der [EMIM][NTf ₂]-Synthese.	79
Abb. 4-11:	Reaktionsgleichung der [EMIM][BF ₄]-Synthese.	80
Abb. 4-12:	Reaktionsgleichung der [BMIM][BF ₄]-Synthese.	82
Abb. 4-13:	Reaktionsgleichung der [TEA][BF ₄]-Synthese.	83
Abb. 4-14:	Beispiel für die Hexafluoroisopropanolat-Syntheseroute zu gemischten Fluoroborat-Salzen.	85
Abb. 4-15:	Beispiel für die Siliciumtetrachlorid-Syntheseroute zu gemischten Fluoroborat-Salzen.	86
Abb. 4-16:	Li[BF ₂ Ox] aus Lithiumoxalat und BF ₃ -Etherat.	86
Abb. 4-17:	Allgemeines Schema der neuen Synthesemethode zur Herstellung gemischter Fluoroborat-Anionen mit dem Kation CAT ⁺ durch Reaktion von Trimethylsilylestern mit Tetrafluoroborat-Salzen. Oben: Zweizähniger Ligand, unten: Einzähniger Ligand.	87
Abb. 4-18:	Reaktionsgleichung der [EMIM][BF ₂ Ox]-Synthese.	89
Abb. 4-19:	Reaktionsgleichung der [EMIM][BF ₂ Ox]-Synthese.	90
Abb. 4-20:	Reaktionsgleichung der [TEA][BF ₂ Ox]-Synthese.	91
Abb. 4-21:	Reaktionsgleichung der Li[BF ₂ Ox]-Synthese.	92
Abb. 4-22:	Reaktionsgleichung der [EMIM][BF ₂ Ma]-Synthese.	93
Abb. 4-23:	Reaktionsgleichung der [BMIM][BF ₂ Ma]-Synthese.	94
Abb. 4-24:	Reaktionsgleichung der [TEA][BF ₂ Ma]-Synthese.	95
Abb. 4-25:	Reaktionsgleichung der [TEA][BF ₂ Ma]-Synthese.	96
Abb. 4-26:	Reaktionsgleichung der [EMIM][BF ₂ (Ac) ₂]-Synthese.	97
Abb. 4-27:	Reaktionsgleichung der [BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]-Synthese.	98
Abb. 4-28:	Reaktionsgleichung der [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]-Synthese.	99
Abb. 4-29:	Reaktionsgleichung der Li[BF ₂ (Ac) ₂]-Synthese.	100
Abb. 4-30:	Reaktionsgleichung der [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]-Synthese.	101
Abb. 4-31:	Reaktionsgleichung der [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]-Synthese.	102
Abb. 4-32:	Reaktionsgleichung der [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]-Synthese.	103

Abb. 4-33:	Reaktionsgleichung der $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Synthese	104
Abb. 4-34:	Reaktionsgleichung der $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Lac}]$ -Synthese	105
Abb. 4-35:	Reaktionsgleichung der $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{Tf})_2]$ -Synthese	107
Abb. 5-1:	Plot der gemessenen Dichten der synthetisierten ILs bei 25 – 60 °C	111
Abb. 5-2:	Auftragung des Wärmekapazitätssprung gegen das Molvolumen aller gemessenen ILs	115
Abb. 5-3:	TGA-Messungen der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Salze	116
Abb. 5-4:	TGA-Messungen der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Salze	116
Abb. 5-5:	TGA-Messungen der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Salze	117
Abb. 5-6:	TGA-Messungen der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Salze	117
Abb. 5-7:	TGA-Messungen der übrigen ILs	118
Abb. 5-8:	Stabilität von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	123
Abb. 5-9:	Stabilität von $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ und $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	124
Abb. 5-10:	Stabilität von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	124
Abb. 5-11:	Stabilität von $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$ und $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	125
Abb. 5-12:	Stabilität von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	125
Abb. 5-13:	Stabilität von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$	126
Abb. 5-14:	Stabilität von $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ und $[\text{TEA}][\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$	126
Abb. 5-15:	Leitfähigkeitsmessung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolysen	128
Abb. 5-16:	Auswertung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung	129
Abb. 5-17:	Auswertung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren	129
Abb. 5-18:	Leitfähigkeitsmessung der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolysen	130
Abb. 5-19:	Auswertung der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung	131
Abb. 5-20:	Auswertung der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren	131
Abb. 5-21:	Leitfähigkeitsmessung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolysen	133
Abb. 5-22:	Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung	134
Abb. 5-23:	Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren	134
Abb. 5-24:	Leitfähigkeitsmessung der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Hydrolysen	136
Abb. 5-25:	Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach pseudo-erster Ordnung	137
Abb. 5-26:	Auswertung der $[\text{BF}_2(\text{TFA})_2]$ -Hydrolyse-Kinetik nach dem Guggenheim-Verfahren	137
Abb. 5-27:	Abfolge der ^{11}B -NMR-Spektren zur Verfolgung der $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse. Die z-Achse ist nicht skaliert, das hinterste Spektrum ist der Beginn der Messreihe	139
Abb. 5-28:	^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Verlaufs. Erläuterung siehe Text	140
Abb. 5-29:	^{19}F -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ox}]$ -Hydrolyse-Verlaufs. Erläuterung siehe Text	140
Abb. 5-30:	Logarithmische Auftragung und linearer Fit zur Bestimmung von k_{NMR} für $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$	142
Abb. 5-31:	Abfolge der ^{11}B -NMR-Spektren zur Verfolgung der $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse. Die z-Achse ist nicht skaliert, das hinterste Spektrum ist der Beginn der Messreihe	143
Abb. 5-32:	^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse-Verlaufs	144
Abb. 5-33:	^{19}F -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2\text{Ma}]$ -Hydrolyse-Verlaufs	144
Abb. 5-34:	Logarithmische Auftragung und linearer Fit zur Bestimmung von k_{NMR} für $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$	145
Abb. 5-35:	Abfolge der ^{11}B -NMR-Spektren zur Verfolgung der $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse. Die z-Achse ist nicht skaliert, das hinterste Spektrum ist der Beginn der Messreihe	146
Abb. 5-36:	^{11}B -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Verlaufs	147
Abb. 5-37:	^{19}F -NMR-Auswertung des $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$ -Hydrolyse-Verlaufs	147
Abb. 5-38:	Logarithmische Auftragung und linearer Fit zur Bestimmung von k_{NMR} für $[\text{BF}_2(\text{Ac})_2]^-$	148
Abb. 5-39:	Leitfähigkeitsmessungen und VFT-Fits der Fluoroborat-RTILs mit zweizähligen Liganden	153
Abb. 5-40:	Viskositätsmessungen und VFT-Fits der Fluoroborat-RTILs mit zweizähligen Liganden	153
Abb. 5-41:	Leitfähigkeitsmessungen und VFT-Fits der Borat-RTILs mit einzähligen Liganden	154
Abb. 5-42:	Viskositätsmessungen und VFT-Fits der Fluoroborat-RTILs mit einzähligen Liganden	154
Abb. 5-43:	Leitfähigkeitsmessungen und VFT-Fits der übrigen RTILs	155
Abb. 5-44:	Viskositätsmessungen und VFT-Fits der übrigen RTILs	155
Abb. 5-45:	Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit aller RTILs. Legende siehe obige Graphen	156
Abb. 5-46:	Arrhenius-Plot der Viskosität aller RTILs. Legende siehe obige Graphen	156
Abb. 5-47:	Walden-Plot der Fluoroborat-RTILs mit zweizähligen Liganden	161
Abb. 5-48:	Walden-Plot der Fluoroborat-RTILs mit einzähligen Liganden	161
Abb. 5-49:	Walden-Plot der übrigen RTILs	162
Abb. 5-50:	Arrhenius-Plot der Viskositäten aller RTILs, inkl. der extrapolierten Werte	164
Abb. 5-51:	Walden-Plot für alle RTILs und wässrige KCl-Lösungen. Erläuterung siehe Text	165
Abb. 5-52:	Theoretischer T_G/T -skalierter Arrhenius-Plot für verschiedene Fragilitäten	169
Abb. 5-53:	Arrhenius-Plot der RTIL-Viskositäten unter Hinzunahme von $\eta = 10^{15}$ mPa·s am jeweiligen Glaspunkt (DSC) der RTILs	171
Abb. 5-54:	Plot der RTIL-Viskositäten nach Angell unter Hinzunahme von $\eta = 10^{15}$ mPa·s am jeweiligen Glaspunkt (DSC) der RTILs, skaliert mit T_G/T	171

Abb. 5-55:	Auftragung m gegen Δc_p^G der RTILs.....	174
Abb. 5-56:	CV-Messungen von [EMIM][BF ₄], [BMIM][BF ₄], [TEA][BF ₄] und [EMIM][NTf ₂].	175
Abb. 5-57:	CV-Messungen von [EMIM][DCA] und [PMIM]I.	176
Abb. 5-58:	CV-Messungen von [EMIM][BF ₂ Ox], und [BMIM][BF ₂ Ox].	177
Abb. 5-59:	CV-Messungen von [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂] und [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂].	177
Abb. 5-60:	CV-Messungen von [EMIM][BF ₂ (Ac) ₂] und [BMIM][BF ₂ (Ac) ₂].	178
Abb. 5-61:	Plots der Oberflächenladungsdichte von [EMIM] ⁺ (oben links), [PMIM] ⁺ (oben rechts), [BMIM] ⁺ (unten links) und [TEA] ⁺ (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!.....	181
Abb. 5-62:	Sigmaprofile der Kationen [EMIM] ⁺ , [BMIM] ⁺ , [PMIM] ⁺ und [TEA] ⁺	181
Abb. 5-63:	Plots der Oberflächenladungsdichte von [BF ₄] ⁻ (oben links), [NTf ₂] ⁻ (oben rechts), [DCA] ⁻ (unten links) und I ⁻ (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!.....	182
Abb. 5-64:	Sigmaprofile der Anionen [BF ₄] ⁻ , [NTf ₂] ⁻ , [DCA] ⁻ und I ⁻	182
Abb. 5-65:	Oberflächenladungsdichten von [BF ₂ Ox] ⁻ (oben links), [BF ₂ Ma] ⁻ (oben rechts), [BF ₂ (Ac) ₂] ⁻ (unten links), [BF ₂ (TFA) ₂] ⁻ (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!.....	184
Abb. 5-66:	Sigmaprofile der Anionen [BF ₂ Ox] ⁻ , [BF ₂ Ma] ⁻ , [BF ₂ (Ac) ₂] ⁻ und [BF ₂ (TFA) ₂] ⁻	184
Abb. 6-1:	Austauschmechanismus für den Transport von Triiodid in Iodid/Triiodid-haltigen ILs.	189
Abb. 6-2:	Allgemeines Schema der neuen Synthesemethode zur Herstellung gemischter Fluoroborat-Anionen mit dem Kation CAT ⁺ durch Reaktion von Trimethylsilylestern mit Tetrafluoroborat-Salzen. Oben: Zweizähniger Ligand, unten: Einzähniger Ligand.....	189
Abb. 7-1:	DSC-Messung von [EMIM][BF ₂ Ox].	201
Abb. 7-2:	DSC-Messung von [BMIM][BF ₂ Ox].	201
Abb. 7-3:	DSC-Messung von [TEA][BF ₂ Ox].	202
Abb. 7-4:	DSC-Messung von [EMIM][BF ₂ Ma].	202
Abb. 7-5:	DSC-Messung von [BMIM][BF ₂ Ma].	203
Abb. 7-6:	DSC-Messung von [TEA][BF ₂ Ma].	203
Abb. 7-7:	DSC-Messung von [EMIM][BF ₂ (Ac) ₂].	204
Abb. 7-8:	DSC-Messung von [BMIM][BF ₂ (Ac) ₂].	204
Abb. 7-9:	DSC-Messung von [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]. Der Sprung in der 2. Aufheizkurve wurde durch einen Defekt an der DSC verursacht.	205
Abb. 7-10:	DSC-Messung von [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂].	205
Abb. 7-11:	DSC-Messung von [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂].	206
Abb. 7-12:	DSC-Messung von [TEA][BF ₂ (TFA) ₂].	206
Abb. 7-13:	DSC-Messung von [EMIM][BF ₄].	207
Abb. 7-14:	DSC-Messung von [BMIM][BF ₄].	207
Abb. 7-15:	DSC-Messung von [EMIM][DCA].	208
Abb. 7-16:	DSC-Messung von [EMIM][NTf ₂].	208
Abb. 7-17:	DSC-Messung von [PMIM]I.	209
Abb. 7-18:	TGA-Messung von [EMIM][BF ₂ Ox].	211
Abb. 7-19:	TGA-Messung von [BMIM][BF ₂ Ox].	211
Abb. 7-20:	TGA-Messung von [TEA][BF ₂ Ox].	212
Abb. 7-21:	TGA-Messung von Li[BF ₂ Ox].	212
Abb. 7-22:	TGA-Messung von [EMIM][BF ₂ Ma].	213
Abb. 7-23:	TGA-Messung von [BMIM][BF ₂ Ma].	213
Abb. 7-24:	TGA-Messung von [TEA][BF ₂ Ma].	214
Abb. 7-25:	TGA-Messung von Li[BF ₂ Ma].	214
Abb. 7-26:	TGA-Messung von [EMIM][BF ₂ (Ac) ₂].	215
Abb. 7-27:	TGA-Messung von [BMIM][BF ₂ (Ac) ₂].	215
Abb. 7-28:	TGA-Messung von [TEA][BF ₂ (Ac) ₂].	216
Abb. 7-29:	TGA-Messung von [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂].	216
Abb. 7-30:	TGA-Messung von [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂].	217
Abb. 7-31:	TGA-Messung von [TEA][BF ₂ (TFA) ₂].	217
Abb. 7-32:	TGA-Messung von [EMIM][BF ₄].	218
Abb. 7-33:	TGA-Messung von [BMIM][BF ₄].	218
Abb. 7-34:	TGA-Messung von [TEA][BF ₄].	219
Abb. 7-35:	TGA-Messung von [EMIM][DCA].	219
Abb. 7-36:	TGA-Messung von [EMIM][NTf ₂].	220
Abb. 7-37:	TGA-Messung von [PMIM]I.	220
Abb. 7-38:	¹¹ B-NMR-Auswertung des [BF ₂ Ox]-Hydrolyse-Verlaufs (Ausschnittsvergrößerung).	228
Abb. 7-39:	¹¹ B-NMR-Auswertung des [BF ₂ Ma]-Hydrolyse-Verlaufs (Ausschnittsvergrößerung).	228
Abb. 7-40:	Auftragung aller gemessenen IL-Leitfähigkeiten mit VFT-Fits.	229
Abb. 7-41:	Auftragung aller gemessenen IL-Viskositäten mit VFT-Fits.	233
Abb. 7-42:	Vergleich der Sigmaprofile von [NTf ₂] ⁻ , [BF ₂ (TFA) ₂] ⁻ und [BF ₂ (Tf) ₂] ⁻	238

Abb. 7-43:	Vergleich der Sigmaprofile von $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$, $[\text{BF}_2\text{Ma}]^-$, $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$, $[\text{B}(\text{Ma})_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$	238
Abb. 7-44:	Oberflächenladungsdichten von $[\text{BF}_2\text{Lac}]^-$ (oben links), $[\text{BF}_2(\text{Tf})_2]^-$ (oben rechts), $[\text{B}(\text{Ox})_2]^-$ (mittig links), $[\text{B}(\text{Ma})_2]^-$ (mittig rechts), $[\text{BF}_2(\text{F}_2\text{Ma})]^-$ (unten links), $[\text{PF}_6]^-$ (unten rechts). Größen nicht maßstäblich!	239
Abb. 7-45:	^1H -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	241
Abb. 7-46:	^{13}C -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	241
Abb. 7-47:	^{11}B -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	241
Abb. 7-48:	^{19}F -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	241
Abb. 7-49:	MS-ESI+ $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	241
Abb. 7-50:	MS-ESI- $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	241
Abb. 7-51:	^1H -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	242
Abb. 7-52:	^{13}C -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	242
Abb. 7-53:	^{11}B -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	242
Abb. 7-54:	^{19}F -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	242
Abb. 7-55:	MS-ESI+ $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	242
Abb. 7-56:	MS-ESI- $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	242
Abb. 7-57:	^1H -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	243
Abb. 7-58:	^{13}C -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	243
Abb. 7-59:	^{11}B -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	243
Abb. 7-60:	^{19}F -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	243
Abb. 7-61:	MS-ESI+ $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	243
Abb. 7-62:	MS-ESI- $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	243
Abb. 7-63:	^1H -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$	244
Abb. 7-64:	^{13}C -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$	244
Abb. 7-65:	^{11}B -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$	244
Abb. 7-66:	^{19}F -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$	244
Abb. 7-67:	MS-ESI+ $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$	244
Abb. 7-68:	MS-ESI- $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$	244
Abb. 7-69:	^1H -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	245
Abb. 7-70:	^{13}C -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	245
Abb. 7-71:	^{11}B -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	245
Abb. 7-72:	^{19}F -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	245
Abb. 7-73:	MS-ESI+ $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	245
Abb. 7-74:	MS-ESI- $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	245
Abb. 7-75:	^1H -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	246
Abb. 7-76:	^{13}C -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	246
Abb. 7-77:	^{11}B -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	246
Abb. 7-78:	^{19}F -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	246
Abb. 7-79:	MS-ESI+ $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	246
Abb. 7-80:	MS-ESI- $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	246
Abb. 7-81:	^1H -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	247
Abb. 7-82:	^{13}C -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	247
Abb. 7-83:	^{11}B -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	247
Abb. 7-84:	^{19}F -NMR $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	247
Abb. 7-85:	MS-ESI+ $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	247
Abb. 7-86:	MS-ESI- $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ma}]$	247
Abb. 7-87:	^1H -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$	248
Abb. 7-88:	^{13}C -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$	248
Abb. 7-89:	^{11}B -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$	248
Abb. 7-90:	^{19}F -NMR $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$	248
Abb. 7-91:	MS-ESI+ $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$	248
Abb. 7-92:	MS-ESI- $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ma}]$	248
Abb. 7-93:	^1H -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	249
Abb. 7-94:	^{13}C -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	249
Abb. 7-95:	^{11}B -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	249
Abb. 7-96:	^{19}F -NMR $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	249
Abb. 7-97:	MS-ESI+ $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	249
Abb. 7-98:	MS-ESI- $[\text{EMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	249
Abb. 7-99:	^1H -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	250
Abb. 7-100:	^{13}C -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	250
Abb. 7-101:	^{11}B -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	250
Abb. 7-102:	^{19}F -NMR $[\text{BMIM}][\text{BF}_2(\text{Ac})_2]$	250

Abb. 7-103: MS-ESI+ [BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	250
Abb. 7-104: MS-ESI- [BMIM][BF ₂ (Ac) ₂]	250
Abb. 7-105: ¹ H-NMR [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	251
Abb. 7-106: ¹³ C-NMR [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	251
Abb. 7-107: ¹¹ B-NMR [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	251
Abb. 7-108: ¹⁹ F-NMR [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	251
Abb. 7-109: MS-ESI+ [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	251
Abb. 7-110: MS-ESI- [TEA][BF ₂ (Ac) ₂]	251
Abb. 7-111: ¹ H-NMR [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	252
Abb. 7-112: ¹³ C-NMR [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	252
Abb. 7-113: ¹¹ B-NMR [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	252
Abb. 7-114: ¹⁹ F-NMR [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	252
Abb. 7-115: MS-ESI+ [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	252
Abb. 7-116: MS-ESI- [EMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	252
Abb. 7-117: ¹ H-NMR [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	253
Abb. 7-118: ¹³ C-NMR [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	253
Abb. 7-119: ¹¹ B-NMR [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	253
Abb. 7-120: ¹⁹ F-NMR [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	253
Abb. 7-121: MS-ESI+ [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	253
Abb. 7-122: MS-ESI- [BMIM][BF ₂ (TFA) ₂]	253
Abb. 7-123: ¹ H-NMR [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	254
Abb. 7-124: ¹³ C-NMR [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	254
Abb. 7-125: ¹¹ B-NMR [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	254
Abb. 7-126: ¹⁹ F-NMR [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	254
Abb. 7-127: MS-ESI+ [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	254
Abb. 7-128: MS-ESI- [TEA][BF ₂ (TFA) ₂]	254

8.5 Literatur

- [1] In der Reihenfolge der Zitate: Info-Broschüre der Fa. *BASF* (<http://www.basionics.com/>), Werbegeschenk der Fa. *Merck* (COIL 1, 2005), Produktkatalog der Fa. *Solvent Innovation* (jetzt zu *Merck* gehörend), Info-Broschüre der Fa. *Sigma-Aldrich* (ChemFiles Vol. 5(6)).
- [2] P. Wasserscheid, W. Keim, „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.* **112(21)**, 3926-3945 (2000).
- [3] P. Walden, „Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze“ *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* **8**, 405-422 (1914).
- [4] R. M. Dell, D. A. J. Rand, “Energy storage – a key technology for global energy sustainability”, *J. Power Sources* **100** 2-17 (2001).
- [5] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung – Globale Umweltveränderungen, „Hauptgutachten: Welt im Wandel – Energiewende zur Nachhaltigkeit“, Springer, Berlin-Heidelberg (2003). Download: http://www.wbgu.de/wbgu_jg2003.html (10.04.2009).
- [6] C. Wüst, „Fahren ohne Feuer. Das Elektroauto – Ausweg aus der Ölkrise“, *Der Spiegel* 31/2008, 40-49 (2008).
- [7] A. Schneuwly, M. Prummer, J. Auer, „White Paper: Neue Energiespeicherkonzepte im Kraftfahrzeug“, *Maxwell Technologies SA*, Rossens, Schweiz. Download unter http://www.maxwell.com/ultracapacitors/technical-support/white_papers.asp (10.04.2009).
- [8] B. O'Regan, M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature* **353**, 737-740 (1991).
- [9] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells”, *J. Photochem Photobiol. C: Photochem. Rev.* **4**, 145-153 (2003).
- [10] M. Grätzel, “Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells”, *J. Photochem Photobiol. A: Chem.* **164**, 3-14 (2004).
- [11] F. O. Lenzmann, J. M. Kroon, “Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Advances in OptoElectronics*, Article ID 65073, 10 Seiten (2007).
- [12] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, “The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications”, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3099-3108 (1996).
- [13] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, “High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts”, *Nature Materials* **7**, 626-630 (2008).
- [14] M. Gorlov, L. Kloo, “Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells”, *Dalton Trans.*, 2655-2666 (2008).
- [15] C. Schreiner, „Herstellung und Charakterisierung von selbstorganisierenden Ionischen Fluiden für Farbstoffsolarzellen“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (2005).

- [16] M. Amereller, „Synthese, Analyse und chemische sowie elektrochemische Charakterisierung von ionischen Flüssigkeiten und Lithiumsalzen auf der Basis von Boraten mit unterschiedlichen Liganden“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (2008).
- [17] W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati, “Advances in Lithium-Ion Batteries”, Kluwer Academic Publishers, New York (2002).
- [18] W. Weydanz, A. Jossen, „Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen“, printyourbook, Neusäss (2006).
- [19] S. S. Zhang (Editor), “Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries”, Transworld Research Network, Kerala/Indien (2007).
- [20] J. R. Owen, “Rechargeable lithium batteries”, *Chem. Soc. Rev.* **26**, 259-267 (1997).
- [21] a) M. Winter, J. O. Besenhard, „Wiederaufladbare Batterien. Teil I: Akkumulatoren mit wäßriger Elektrolytlösung“, *Chem. Unserer Zeit* **33**, 252-266 (1999). b) M. Winter, J. O. Besenhard, „Wiederaufladbare Batterien. Teil II: Akkumulatoren mit nichtwäßriger Elektrolytlösung“, *Chem. Unserer Zeit* **33**, 320-332 (1999).
- [22] J.-M. Tarascon, M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”, *Nature* **414**, 359-367 (2001).
- [23] M. Winter, R. J. Brodd, “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”, *Chem. Rev.* **104**, 4245-4269 (2004).
- [24] A. K. Shukla, T. P. Kumar, “Materials for next-generation lithium batteries”, *Current Science* **94**, 314-331 (2008).
- [25] M. S. Whittingham, “Lithium Batteries and Cathode Materials”, *Chem. Rev.* **104**, 4271-4301 (2004).
- [26] K. Xu, “Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries”, *Chem. Rev.* **104**, 4303-4417 (2004).
- [27] S. S. Zhang, “A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries”, *J. Power Sources* **164**, 351-364 (2007).
- [28] A. M. Stephan, “Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries”, *Eur. Polym. J.* **42**, 21-42 (2006).
- [29] S. S. Zhang, “A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries”, *J. Power Sources* **162**, 1379-1394 (2006).
- [30] K. Xu, S. S. Zhang, U. Lee, J. L. Allen, T. R. Jow, “LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry?”, *J. Power Sources* **146**, 79-85 (2005).
- [31] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, „Ionic liquids as electrolytes“, *Electrochim. Acta* **51**, 5567-5580 (2006).
- [32] H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, “Application of room temperature ionic liquids to Li batteries”, *Electrochim. Acta* **53**, 1048-1054 (2007).

-
- [33] S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada, "Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **154**, A173-A177 (2007).
- [34] T. Herzig, "Die Synthese und Charakterisierung neuer Elektrolyte für Tieftemperaturanwendungen in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren", *Dissertation*, Universität Regensburg (2007).
- [35] A. Burke, "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors", *Electrochim. Acta* **53**, 1083-1091 (2007).
- [36] R. Kötz, M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochim. Acta* **45**, 2483-2498 (2000).
- [37] E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, "Influence of electrolyte characteristics on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors", *J. Solid-State Electrochem.* **8**, 488-496 (2004).
- [38] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Y. Ito, "Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors", *J. Electrochem. Soc.* **150**, A499-A502 (2003).
- [39] A. Lewandowski, M. Galinski, "Carbon-ionic liquid double-layer capacitors", *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 281-286 (2004).
- [40] E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, "Room-temperature phosphonium ionic liquids for supercapacitor application", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 164104-1 - 164104-3 (2005).
- [41] Y.-J. Kim, Y. Matsuzawa, S. Ozaki, K. C. Park, C. Kim, M. Endo, H. Yoshida, G. Masuda, T. Sato, M. S. Dresselhaus, "High Energy-Density Capacitor Based on Ammonium Salt Type Ionic Liquids and Their Mixing Effect by Propylene Carbonate", *J. Electrochem. Soc.* **152**, A710-A715 (2005).
- [42] W. Lu, K. Henry, C. Turchi, J. Pellegrino, "Incorporating Ionic Liquid Electrolytes into Polymer Gels for Solid-State Ultracapacitors", *J. Electrochem. Soc.* **155**, A361-A367 (2008).
- [43] K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow, "Quaternary Onium Salts as Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors", *J. Electrochem. Soc.* **148**, A267-A274 (2001).
- [44] P. Wachter, "Studies of Charge Transport and Phase Transition Equilibria in Blends of Ionic Liquids for Dye-Sensitised Solar Cells", *Dissertation*, Universität Regensburg (2008).
- [45] M. Zistler, "Bestimmung kritischer elektrochemischer Parameter von Elektrolyten auf der Basis von Mischungen ionischer Flüssigkeiten für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen", *Dissertation*, Universität Regensburg (2008).
- [46] J. S. Wilkes, "A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents", *Green Chem.* **4**, 73-80 (2002).
-

- [47] H. Weingärtner, „Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen“, *Angew. Chem.* **120**, 664-682 (2008).
- [48] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry”, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123-150 (2008).
- [49] P. Wasserscheid, T. Welton, (Editoren), „Ionic Liquids in Syntheses“, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- [50] “<http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/>”. Ionic Liquids Database – (ILThermo), NIST Standard Reference Database #147. (öffentliche Internetdatenbank für IL-Eigenschaften des National Institute of Standards and Technology, US Secretary of Commerce, USA).
- [51] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, “The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals”, *Dalton Trans.* 2133-2139 (1999).
- [52] J. E. Gordon, G. N. SubbaRao, “Fused organic salts. 8. Properties of molten straight-chain isomers of tetra-n-pentylammonium salts“, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7445-7454 (1978).
- [53] R. Hagiwara, Y. Ito, “Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.* **105**, 221-227 (2000).
- [54] H. Xue, J. M. Shreeve, “Ionic Liquids with Fluorine-Containing Cations”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **13**, 2573–2580 (2005).
- [55] H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, “Review of ionic liquids with fluorine-containing anions“, *J. Fluorine Chem.* **127**, 159-176 (2006).
- [56] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, „The distillation and volatility of ionic liquids“, *Nature* **439**, 831-835 (2006).
- [57] P. Wasserscheid, „Volatile times for ionic liquids“, *Nature* **439**, 797 (2006).
- [58] R. Ludwig, U. Kragl, „Verstehen wir die Flüchtigkeit ionischer Flüssigkeiten?“, *Angew. Chem.* **119**, 6702-6704 (2007).
- [59] J. G. Huddleston, A. E. Visser, M. W. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, “Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation.”, *Green Chem.* **3**, 156-164 (2001).
- [60] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, “Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts”, *Inorg. Chem.* **35**, 1168-1178 (1996).
- [61] M. J. Earle, K. R. Seddon, “Ionic liquids. Green solvents for the future”, *Pure Appl. Chem.* **72**, 1391-1398 (2000).
- [62] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, “Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion”, *Green Chem.* **4**, 444-448 (2002).

- [63] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, T. Takahashi, T. Yoko, "1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure", *Inorg. Chem.* **43**, 1458-1462 (2004).
- [64] R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, "A highly conductive room temperature molten fluoride: EMIF·2.3HF" *J. Electrochem. Soc.* **149**, D1-D6 (2002).
- [65] S. Zahn, G. Bruns, J. Thar, B. Kirchner, "What keeps ionic liquids in flow?", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6921-6924 (2008).
- [66] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, M. Watanabe, "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species", *J. Phys. Chem. B* **108**, 16593-16600 (2004).
- [67] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, M. Watanabe, "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation", *J. Phys. Chem. B* **109**, 6103-6110 (2005).
- [68] H. Tokuda, K. Ishii, A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, "Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures", *J. Phys. Chem. B* **110**, 2833-2839 (2006).
- [69] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids", *J. Chem. Eng. Data* **49**, 954-964 (2004).
- [70] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oraedd, M. Forsyth, "Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 1758-1765 (2004).
- [71] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, "Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1475-1517 (2006).
- [72] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids", *Pure Appl. Chem.* **72**, 2275-2287 (2000).
- [73] S. Trohalaki, R. Pachter, G. W. Drake, T. Hawkins, "Quantitative Structure-Property Relationships for Melting Points and Densities of Ionic Liquids", *Energy Fuels*, **19**, 279-284 (2005)
- [74] C. Ye, J. M. Shreeve, "Rapid and Accurate Estimation of Densities of Room-Temperature Ionic Liquids and Salts", *J. Phys. Chem. A* **111**, 1456-1461 (2007).
- [75] I. Krossing, J. M. Slattery, "Semi-Empirical Methods to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: An Overview of Recent Developments", *Z. Phys. Chem.* **220**, 1343-1359 (2006).
- [76] J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, "How to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: A Volume-Based Approach", *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5384-5388 (2007).

- [77] U. P. R. M. Preiss, J. M. Slattery, I. Krossing, "In Silico Prediction of Molecular Volumes, Heat Capacities, and Temperature-Dependent Densities of Ionic Liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 2290–2296 (2009).
- [78] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, "Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies", *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13427–13434 (2006).
- [79] J. Palomar, V. R. Ferro, J. S. Torrecilla, F. Rodriguez, "Density and Molar Volume Predictions Using COSMO-RS for Ionic Liquids. An Approach to Solvent Design", *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 6041–6048 (2007).
- [80] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, "Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2398–2399 (2005).
- [81] H. Ohno, K. Fukumoto, "Amino Acid Ionic Liquids", *Acc. Chem. Res.* **40**, 1122–1129 (2007).
- [82] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, "Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15411–15419 (2003).
- [83] Infomaterial der IOLITEC Ionic Liquid Technologies GmbH & Co. KG, Denzlingen, <http://www.iolitec.de>.
- [84] P. L. Short, "Out Of The Ivory Tower – Ionic liquids are starting to leave academic labs and find their way into a wide variety of industrial applications", *Chem. Eng. News* **84**, 15–21 (2006).
- [85] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **182–183**, 419–437 (2002).
- [86] C. Chiappe, D. Pieraccini, "Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity", *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 275–297 (2005).
- [87] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, "Chemical and biochemical transformations in ionic liquids", *Tetrahedron* **61**, 1015–1060 (2005).
- [88] R. Sheldon, "Catalytic reactions in ionic liquids", *Chem. Commun.*, 2399–2407 (2001).
- [89] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, "Ionic liquids: applications in catalysis", *Catal. Today* **74**, 157–189 (2002).
- [90] J. S. Wilkes, "Properties of ionic liquid solvents for catalysis", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **214**, 11–17 (2004).
- [91] T. Welton, "Ionic liquids in catalysis", *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2459–2477 (2004).
- [92] V. I. Parvulescu, C. Hardacre, "Catalysis in Ionic Liquids", *Chem. Rev.* **107**, 2615–2665 (2007).
- [93] F. Endres, "Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors", *ChemPhysChem.* **3**, 144–154 (2002).
- [94] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, "Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry – A Review", *ChemPhysChem.* **5**, 1106–1120 (2004).

-
- [95] T. Tsuda, C. L. Hussey, "Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids", *Electrochem. Soc. Interface* **16**(1), 42-49 (2007).
- [96] D. S. Silvester, R. G. Compton, "Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications", *Z. Phys. Chem.* **220**, 1247-1274 (2006).
- [97] S. Pandey, „Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts“, *Anal. Chim. Acta* **556**, 38-45 (2006).
- [98] D. Wei, A. Ivaska, „Applications of ionic liquids in electrochemical sensors“, *Anal. Chim. Acta* **607**, 126-135 (2008).
- [99] T. Herzig, C. Schreiner, D. Gerhard, P. Wasserscheid, H. J. Gores, "Characterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borate anion", *J. Fluorine Chem.* **128**, 612-618 (2007).
- [100] T. Herzig, C. Schreiner, M. Multerer, H. J. Gores, „Ionische Flüssigkeiten auf Basis asymmetrischer Semichelatoborate“, *DE 102006008020 A1, WO 2007/096113 A1* (2007).
- [101] T. Herzig, C. Schreiner, H. Bruglachner, S. Jordan, M. Schmidt, H. J. Gores, "Temperature and Concentration Dependence of Conductivities of Some New Semichelatoborates in Acetonitrile and Comparison with Other Borates", *J. Chem. Eng. Data* **53**, 434-438 (2008).
- [102] H. Bruglachner, „Darstellung und Charakterisierung neuer Salze und Elektrolyte für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren“, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2000).
- [103] S. Jordan, „Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren. Synthesen und elektrochemische Untersuchungen“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (2000).
- [104] M. Eberwein, „Die Synthese und elektrochemische Charakterisierung von neuen stabilen Lithiumsalzen mit organischen Anionen und Untersuchung an Polymer-Gelelektrolyten“, *Dissertation*, Universität Regensburg (2003).
- [105] S. Jordan, „Synthese und Charakterisierung neuer Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren“, *Dissertation*, Universität Regensburg (2003).
- [106] H. Bruglachner, „Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren“, *Dissertation*, Universität Regensburg (2004).
- [107] T. Herzig „Asymmetrische Borate. Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (2004).
- [108] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi, H. Sugimoto, M. Koide, "Electrolyte for Electrochemical Device", European Patent A2 1195834 (2002).
- [109] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi, Y. Isono, "Process for synthesizing ionic metal complex", European Patent A2 1308449 (2003).
- [110] S. S. Zhang, "An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery", *Electrochem. Commun.* **8**, 1423-1428 (2006).
- [111] J. Liu, Z. Chen, S. Busking, K. Amine, "Lithium difluoro(oxalato)borate as a functional additive for lithium-ion batteries", *Electrochem. Commun.* **9**, 475-479 (2007).
- [112] Z. Chen, J. Liu, K. Amine, "Lithium Difluoro(oxalato)borate as Salt for Lithium-Ion Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A45-A47 (2007).
-

- [113] V. Aravindan, P. Vickraman, K. Krishnaraj, "Lithium difluoro(oxalate)borate-based novel nanocomposite polymer electrolytes for lithium ion batteries", *Polym. Int.* **57**, 932-938 (2008).
- [114] S. Brownstein, G. Latremouille; "Complex fluoroanions in solution. IX. BF₃-anion complexes and their disproportionation", *Can. J. Chem.* **56**, 2764-2767 (1978).
- [115] S. Brownstein, "Complex fluoroanions in solution. VII. Replacement of fluoride by trifluoroacetate", *Can. J. Chem.* **56**, 343-347 (1978).
- [116] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim, 1. korr. Nachdruck der 2. Auflage (1999).
- [117] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart (2002).
- [118] N. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ (Holleman-Wiberg), 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, (1995).
- [119] Persönliche Mitteilung von Dr. T. Burgemeister, Universität Regensburg, Zentrale Analytik / NMR-Abteilung.
- [120] Bedienungsanleitung zum Gerät.
- [121] Fa. Mettler Toledo, „Fundamentals of the Volumetric Karl Fischer Titration“, Mettler Toledo Application Brochure 26 (Informationsbroschüre zur Karl-Fischer-Titration, Download von <http://www.mt.com>, 08.2005).
- [122] H.-G. Schweiger, M. Multerer, U. Wietelmann, J.-C. Panitz, T. Burgemeister, H. J. Gores, "NMR Determination of Trace Water in Lithium Salts for Battery Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* **152**, A622-A627 (2005).
- [123] W. Larsson, J.-C. Panitz, A. Cedergren, "Interference-free coulometric titration of water in lithium bis(oxalato)borate using Karl Fischer reagents based on N-methylformamide", *Talanta*, **69**, 276-280 (2006).
- [124] Bedienungsanleitung des Herstellers zum Gerät.
- [125] David R. Lide (Ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 82nd Edition on CD-ROM, CRC Press, Boca Raton, (2002).
- [126] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, „Methoden der Thermischen Analyse“, Springer Verlag, Berlin (1989).
- [127] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, "Differential Scanning Calorimetry", Springer Verlag, Berlin (1996).
- [128] O. V. Mazurin, "Problems of Compatibility of the Values of Glass Transition Temperatures Published in the World Literature", *Glass Phys. Chem.* **33**, 22-36 (2007).
- [129] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, "Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate", *J. Phys. Chem.* **78**, 2673-2677 (1974).
- [130] Bedienungsanleitung des Herstellers zum Gerät.

-
- [131] G. Calingaert, H. Beatty, "The Redistribution Reaction. I. The Random Intermolecular Exchange of Organic Radicals", *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2748-2754 (1939).
- [132] M. Amereller, M. Multerer, C. Schreiner, J. Lodermeier, A. Schmid, J. Barthel, H. J. Gores, "Investigation of the Hydrolysis of Lithium Bis[1,2-oxalato(2-)-O,O'] Borate (LiBOB) in Water and Acetonitrile by Conductivity and NMR Measurements in Comparison to Some Other Borates", *J. Chem. Eng. Data* **54**, 468-471 (2009).
- [133] J. Katagiri, T. Yoshioka, T. Mizoguchi, "Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography", *Anal. Chim. Acta* **570**, 65-72 (2006).
- [134] R. E. Mesmer, K. M. Palen, C. F. Baes Jr., "Fluoroborate equilibriums in aqueous solutions", *Inorg. Chem.* **12**, 89-95 (1973).
- [135] R. E. Mesmer, A. C. Rutenberg, "Fluorine-19 nuclear magnetic resonance studies on fluoroborate species in aqueous solution", *Inorg. Chem.* **12**, 699-702 (1973).
- [136] C. A. Wamser, "Hydrolysis of Fluoboric Acid in Aqueous Solution", *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1209-1215 (1948).
- [137] C. A. Wamser, "Equilibria in the System Boron Trifluoride-Water at 25 °C", *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 409-416 (1951).
- [138] L. Maya, "Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy", *Inorg. Chem.* **15**, 2179-2184 (1976).
- [139] C. G. Salentine, "High-field boron-11 NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria", *Inorg. Chem.* **22**, 3920-3924 (1983).
- [140] H. D. Smith Jr., R. J. Wiersema, "Boron-11 nuclear magnetic resonance study of polyborate ions in solution", *Inorg. Chem.* **11**, 1152-1154 (1972).
- [141] V. N. Plakhotnik, N. G. Parkhomenko, L. V. Karchenko, V. V. Rossikhin, G. E. Vaiman, V. A. Panichkina, "Kinetics of the alkaline hydrolysis of alkoxyfluoroborate anions", *Theor. Exp. Chem.* **25**, 111-113 (1989).
- [142] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, "Organic Chemistry: Structure and Function"; W. H. Freeman and Company, New York, 3rd ed. (1999).
- [143] M. Multerer, „Untersuchungen an Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen sowie Entwicklung und Test eines computergesteuerten, modular aufgebauten, elektrochemischen Meßsystems mit Quarzmikrowaage“, *Dissertation*, Universität Regensburg (2008).
- [144] J. Lodermeier, „Untersuchungen zur Hydrolyse von Lithiumsalzen und Leitfähigkeitsmessungen an perfluoriertem Lithiumbezendiolatoborat in DMC“, *Bericht zum Schwerpunktpraktikum*, Regensburg (2002).
- [145] H. G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, „Schnelles Präzisionsthermometer mit einem oder mehreren Kanälen“, DE000020320906U1 (2005).
- [146] H. G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, "Fast multichannel precision thermometer." *IEEE T Instrum Meas*, **56**, 2002-2009 (2007).
-

- [147] E. A. Guggenheim, "The determination of the velocity constant of a unimolecular reaction", *Philos. Mag.* **2**, 538-543 (1926).
- [148] Skript „Physikalisch-chemisches Praktikum II für Studierende der Chemie“, Lehrstuhl Solution Chemistry (Prof. Dr. W. Kunz), Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg.
- [149] K. S. Groß, „Transporteigenschaften des Systems 1-Ethyl-3-methylimidazolium-chlorid/ AlCl_3 in Lösungsmitteln verschiedener Klassen im Bereich hoher Verdünnung bis zur reinen Salzschmelze“, *Dissertation*, Regensburg 1993.
- [150] H. J. Gores, „Rheologie – Mechanische Eigenschaften von Flüssigkeiten“, *Skript zum Praktikum*, Universität Regensburg.
- [151] J. Wilke, H. Kryk, J. Hartmann, D. Wagner, „Theorie und Praxis der Kapillarviskosimetrie – Eine Einführung“, Produkt- und Anwendungs-Fibel, Schott Instruments GmbH, SCHOTT GLAS, Mainz.
- [152] W. Greiner, H. Stock, „Theoretische Physik, Band 2 A, Hydrodynamik“, Harry Deutsch, Thun (1987).
- [153] H. Stöcker (Hrsg.), „Taschenbuch der Physik“, 4. Auflage, Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (2000).
- [154] E. Hagenbach, *Pogg. Ann.* **109**, 385-426 (1860)
- [155] M. Couette, « Étude sur le frottement des liquides », *Ann. Chim. Phys.* **21**, 433-510 (1890).
- [156] W. Weber, W. Fritz, „Über die Größe der Hagenbach-Couette-Korrektur und den Einfluß der Oberflächenspannung beim Ubbelohde Viskosimeter“, *Rheol. Acta* **3**, 34-43 (1963).
- [157] J. Kestin, M. Sokolov, W. Wakeham, "Theory of Capillary Viscometers", *Appl. Sci. Res.* **27**, 241-264 (1973).
- [158] J. Einfeldt, „Zur Arbeitsgleichung von Kapillarviskosimetern“, *Exp. Tech. Phys.* **31**, 339-349 (1983).
- [159] F. R. Eirich, "Rheology", in: R. G. Lerner, G. L. Trigg (Ed.) "Encyclopedia of Physics", VCH, New York (2005).
- [160] Gebrauchsanleitung Ubbelohde Viskosimeter und Mikro-Ubbelohde Viskosimeter, Schott Instruments GmbH.
- [161] M. Kindler, „Transporteigenschaften nichtwässriger Elektrolytlösungen für Hochenergiebatterien mit Lithium als Anode“, *Dissertation*, Universität Regensburg (1985).
- [162] Kalibrierzertifikat für das Normalöl 50 BW, DKD-K-069011, ZMK-Analytik, Bitterfeld, 30.09.2008.
- [164] ISO/TR 3666 „Viscosity of water“ (1998).
- [163] J. F. Swindells, J. R. Coe Jr., T. B. Godfrey, "Absolute Viscosity of Water at 20°C", *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **48**, Research Paper 2279 (1952).
- [165] C. H. Hamann, W. Vielstich „Elektrochemie“, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

-
- [166] G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [167] L. Onsager, „Zur Theorie der Elektrolyte. II.“, *Phys. Z.* **28**, 277-298 (1927)
- [168] R. Wachter, J. Barthel, „Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften von Elektrolytlösungen. II. Bestimmung der Lei.fähigkeit über einen großen Temperaturbereich“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 634-642 (1979).
- [169] J. Barthel, R. Wachter, H. J. Gores, „Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions“, in: B. E. Conway, J. O'M. Bockris, (Editoren), „Modern Aspects of Electrochemistry“, Vol. 13, Kap. 1, 1-79, Plenum, New York (1979).
- [170] E. S. Carl, „Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in sekundären Lithium-Ionen-Batterien“, *Dissertation*, Universität Regensburg (1998).
- [171] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, R. Wachter, „Calibration of Conductance Cells at Various Temperatures“, *J. Solution Chem.* **9**, 209-219 (1980).
- [172] S. Zugmann, persönliche Mitteilung.
- [173] Southampton Electrochemistry Group (Editoren), „Instrumental Methods in Electrochemistry“, Horwood Publishing, Chichester (1985).
- [174] J. Heinze, „Cyclovoltammetrie – die ‘Spektroskopie’ des Elektrochemikers“, *Angew. Chem.* **96**, 823-840 (1984).
- [175] K. Izutsu, „Electrochemistry in Nonaqueous Solutions“, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [176] F. Scholz, „Electroanalytical Methods“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002).
- [177] G. Gritzner, J. Kuta, „Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents“, *Pure Appl. Chem.* **56**, 461-466 (1984).
- [178] J. F. Coetzee, C. W. Gardner, „Exchange current densities and other properties of reference electrodes based on the triiodide-iodide and silver(I) ion-silver couples in organic solvents“, *Anal. Chem.* **54**, 2530-2532 (1982).
- [179] C. Zeyer, H. R. Grüniger, O. Dossenbach, „A well-defined reference electrode in acetonitrile“, *J. Appl. Electrochem.* **22**, 304-306 (1991).
- [180] K. Izutsu, M. Ito, E. Sarai, „Silver-Silver Cryptate(2,2) Ion Electrode as a Reference Electrode in Nonaqueous Solvents“, *Anal. Sci.* **1**, 341-344 (1985).
- [181] H.-M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, „Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien II“, *Z. Elektrochem.* **64**, 483-491(1960)
- [182] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, „Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements“, *Inorg. Chem.* **19**, 2854-2855 (1980).
- [183] F. Eckert, A. Klamt, „Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach“, *AIChE J.* **48**, 369-385 (2004).
- [184] A. Klamt, „COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics“, *Habilitationsschrift*, Universität Regensburg (2005).
-

- [185] (a) Weitere Informationen, Programmbeschreibung, Anwendungsbeispiele, Publikationen und Tutorien: siehe Firmenhomepage: <http://www.cosmologic.de>. (b) F. Eckert, „COSMOtherm Users Manual, Version C2.1 Release 01.07“, COSMOlogic GmbH & Co KG, Leverkusen (2007). (c) „COSMOthermX – A Graphical User Interface to the COSMOtherm Program“ Tutorial (2007).
- [186] A. Klamt, Vorlesung + Übungen „COSMO-RS: Theoretische Berechnungen und molekulares Verständnis wichtiger Größen der Thermodynamik in Flüssigkeiten und des physiologischen Verteilungsverhaltens für Chemiker und Pharmazeuten“, Sommersemester 2007, Universität Regensburg.
- [187] H. H. Hergott, G. Simchen, „Eine einfache Synthese von Trichloromethylsilan und Carbonsäure-trimethylsilylestern“, *Synthesis* 626-627 (1980).
- [188] The *Merck Index* 12th Edition, The *Merck Index* on CD-ROM, Version 12:1, Chapman-Hall EPD (1996).
- [189] R. Tacke, M. Pülm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, „New Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with Two Ethane-1,2-diolato(2-), Oxalato(2-), or Benzene-1,2-diolato(2-) Ligands – Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 2169-2177 (1999).
- [190] C. H. Holten, „Lactic acid – Properties and chemistry of lactic acid and derivatives“, Verlag Chemie, Weinheim (1971).
- [191] D. Häbich, F. Effenberger, „Herstellung von Trimethylsilylestern durch Protodesilylierung von Aryltrimethylsilanen“, *Synthesis*, **10**, 755-756 (1978).
- [192] V. N. Sergeev, A. G. Shipov, G. S. Zaitseva, Yu I Baukov. „Trialkylsilyl esters of α -carbalkoxyalkanesulfinic acids“, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **49**, 2753-2762 (1979).
- [193] C. Schreiner, „Herstellung und Charakterisierung von selbstorganisierenden Ionischen Fluiden für Farbstoffsolarzellen“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 2005.
- [194] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg. „Broensted superacidity of HCl in a liquid chloroaluminate. AlCl_3 – 1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium chloride“, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 525-530 (1989).
- [195] G. J. Wilson, A. F. Hollenkamp, A. G. Pandolfo, „Resolving ambiguous naming for an ionic liquid anion“, *Chemistry International*, **29**, 16-18 (2007).
- [196] T. Pavlopoulos, H. Strehlow, „Die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Methylalkohol, Acetonitril und Ameisensäure“, *Z. physik. Chem.* **202**, 474-479 (1954).
- [197] H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser, G. Simchen, „Eine einfache Synthese von Tetraalkylammoniumsalzen mit funktionellen Anionen“, *Liebigs Ann. Chem.* 1937-1945 (1978).
- [198] D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, D. H. L. Prasad, N. V. K. Dutt, K. Y. Rani, „Viscosity of Liquids“, Springer (2007).
- [199] G. N. Greaves, S. Sen, „Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids“, *Adv. Phys.* **56**, 1-166 (2007).

-
- [200] J. C. Dyre, "Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids", *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953-972 (2006).
- [201] B. J. Alder, T. Einwohner, „Free Path Distribution for Hard Spheres“, *J. Chem. Phys.* **43**, 3399-3400 (1965).
- [202] H. Vogel, „Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten“, *Phys. Zeit.* **22**, 645-646 (1921).
- [203] G. S. Fulcher, "Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339-355 (1925).
- [204] G. Tammann, W. Hesse, „Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156**, 245-257 (1926).
- [205] G. W. Scherer, "Editorial Comments on a Paper by Gordon S. Fulcher", *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1060-1062 (1992).
- [206] G. Adam, J. H. Gibbs, "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids", *J. Chem. Phys.* **43**, 139-146 (1965).
- [207] W. Kauzmann, "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures", *Chem. Rev.* **43**, 219-256 (1948).
- [208] P. Walden, „Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen“, *Z. Phys. Chem.* **55**, 207-246 (1906).
- [209] C. J. T. de Grotthuss, „Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique“, *Ann. Chim.* **58**, 54-74 (1806).
- [210] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, "Electrolytic conductivity – the hopping mechanism of the proton and beyond", *Electrochim. Acta* **51**, 6003-6011 (2006).
- [211] I. Rubinstein, M. Bixon, E. Gileadi, "Confirmation of the hopping mechanism of the conductivity of bromide ions in solutions containing bromine", *J. Phys. Chem.* **84**, 715–721 (1980).
- [212] H. Stegemann, A. Rhode, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, "Room temperature molten polyiodides", *Electrochim. Acta* **37**, 379-383 (1992).
- [213] M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, H. J. Gores, "Comparison of electrochemical methods for triiodide diffusion coefficient measurements and observation of non-Stokesian diffusion behaviour in binary mixtures of two ionic liquids", *Electrochim. Acta* **52**, 161-169, (2006).
- [214] P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, J. Barthel, H. J. Gores, "Temperature Dependence of the Non-Stokesian Charge Transport in Binary Blends of Ionic Liquids", *J. Chem. Eng. Data* **54**, 491–497, (2009).
- [215] F. A. Pugsley, F. E. W. Wetmore, "Molten Salts: Viscosity of Silver Nitrate", *Can. J. Chem.* **32**, 839-841 (1954).
- [216] J. I. Frenkel, „Kinetische Theorie der Flüssigkeiten“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.
-

- [217] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, "Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities", *J. Phys. Chem. B* **107**, 6170–6178 (2003).
- [218] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, "Ionic Liquids of Chelated Orthoborates as Model Ionic Glassformers", *J. Phys. Chem. B* **107**, 11749–11756 (2003).
- [219] K. J. Fraser, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, J. L. Scott, D. R. MacFarlane, "Liquids intermediate between molecular and ionic liquids: Liquid Ion Pairs?", *Chem. Commun.* 3817–3819 (2007).
- [220] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, "Ionic Liquids – Progress on the Fundamental Issues", *Aust. J. Chem.* **60**, 3–5 (2007).
- [221] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, "Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications", *Acc. Chem. Res.* **40**, 1228–1236 (2007).
- [222] R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 2. Auflage (1959), Butterworths, London, (5. Nachdruck 1970).
- [223] J. Barthel, R. Neueder, R. Meier, "Electrolyte Data Collection, Part 3c: Viscosities of Aqueous Solutions, AgClO₄-Cl₄O₁₆Th", **XII (3c)**, Dechema Chemistry Data Service, Frankfurt am Main (1998).
- [224] C. A. Angell, "Perspective on the Glass Transition", *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 863–871 (1988).
- [225] C. A. Angell, "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragile patterns and problems", *J. Non-Cryst. Solids*, **131–133**, 13–31 (1991).
- [226] R. Böhmer, C. A. Angell, "Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids", *Phys. Rev. B* **45**, 10091–10094 (1992).
- [227] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angel, D. J. Plazek, "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers", *J. Chem. Phys.* **99**, 4201–4209 (1993).
- [228] C. A. Angell, "Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers", *Science*, **267**, 1924–1935 (1995).
- [229] I. M. Hodge, "Strong and fragile liquids – a brief critique", *J. Non-Cryst. Solids*, **202**, 164–172 (1991).
- [230] R. Böhmer, C. A. Angell, "Elastic and viscoelastic properties of amorphous selenium and identification of the phase transition between ring and chain structures", *Phys. Rev. B* **48**, 5857–5864 (1993).
- [231] T. A. Vilgis, "Strong and fragile glasses – A powerful classification and its consequences", *Phys. Rev. B* **47**, 2882–2885 (1993).
- [232] C. A. Angell, W. Sichina, "The glass transition: thermodynamic and kinetic aspects. Thermodynamics of the glass transition: empirical aspects", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279**, 53–67 (1976).
- [233] D. Huang, G. B. McKenna, "New insights into the fragility dilemma in liquids", *J. Chem. Phys.* **114**, 5621–5630 (2001).

- [234] L.-M. Wang, V. Velikov, C. A. Angell, "Direct determination of kinetic fragility indices of glassforming liquids by differential scanning calorimetry: Kinetic versus thermodynamic fragilities", *J. Chem. Phys.* **117**, 10184-10192 (2002).
- [235] L. M. Wang, C. A. Angell, "Response to 'Comment on 'Direct determination of the fragility indices of glassforming liquids by differential scanning calorimetry: Kinetic versus thermodynamic fragilities' " [J. Chem. Phys. 118, 10351 (2003)]", *J. Chem. Phys.* **118**, 10353-10355 (2003).
- [236] L. M. Wang, C. A. Angell, R. Richert, "Fragility and thermodynamics in nonpolymeric glass-forming liquids", *J. Chem. Phys.* **125**, 074505-1 - 074505-8 (2006).
- [237] J. Salud, D. O. López, S. Diez-Berart, M. A. Pérez-Jubindo, M. R. de la Fuente, M. A. Rute, "Some insights into fragility as a function of thermodynamic parameters: From orientational to structural glass transitions", *Chem. Phys. Lett.* **446**, 71-76 (2007).
- [238] O. N. Senkov, D. B. Miracle, "Correlation between thermodynamic and kinetic fragilities in nonpolymeric glass-forming liquids", *J. Chem. Phys.* **128**, 124508-1 - 124508-3 (2008).
- [239] S. Dengler, „Untersuchung neuer Elektrolyte mit Hilfe von zykelvoltammetrischen- und Dichtemessungen“, *Bachelorarbeit*, Universität Regensburg (2008).
- [240] H. Matsumoto, "Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids", in: H. Ohno (Ed.) "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2005).
- [241] M. Ue, "Application of Ionic Liquids to Double-Layer Capacitors", in: H. Ohno (Ed.) "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2005).
- [242] M. Zistler, „Diffusionsmessung an Elektrolyten für Farbstoffsolarzellen. Impedanzmessung und Grenzstrommessung mit Dünnschichtzellen“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (2005).
- [243] C. Schreiner, M. Amereller, H. J. Gores, "Chloride-Free Method to Synthesise New Ionic Liquids with Mixed Borate Anions", *Chem. Eur. J.* **15**, 2270-2272 (2009).
- [244] C. Schreiner, M. Amereller, H. J. Gores, „Verfahren zur Darstellung ionischer Verbindungen mit Anionen mit unterschiedlichen Liganden“, *DE 102007050700.5*.

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.“

J. W. v. Goethe, „Italienische Reise“, 16. März 1787.